Acerca de este libro

Esta es una copia digital de un libro que, durante generaciones, se ha conservado en las estanterías de una biblioteca, hasta que Google ha decidido escanearlo como parte de un proyecto que pretende que sea posible descubrir en línea libros de todo el mundo.

Ha sobrevivido tantos años como para que los derechos de autor hayan expirado y el libro pase a ser de dominio público. El que un libro sea de dominio público significa que nunca ha estado protegido por derechos de autor, o bien que el período legal de estos derechos ya ha expirado. Es posible que una misma obra sea de dominio público en unos países y, sin embargo, no lo sea en otros. Los libros de dominio público son nuestras puertas hacia el pasado, suponen un patrimonio histórico, cultural y de conocimientos que, a menudo, resulta difícil de descubrir.

Todas las anotaciones, marcas y otras señales en los márgenes que estén presentes en el volumen original aparecerán también en este archivo como testimonio del largo viaje que el libro ha recorrido desde el editor hasta la biblioteca y, finalmente, hasta usted.

Normas de uso

Google se enorgullece de poder colaborar con distintas bibliotecas para digitalizar los materiales de dominio público a fin de hacerlos accesibles a todo el mundo. Los libros de dominio público son patrimonio de todos, nosotros somos sus humildes guardianes. No obstante, se trata de un trabajo caro. Por este motivo, y para poder ofrecer este recurso, hemos tomado medidas para evitar que se produzca un abuso por parte de terceros con fines comerciales, y hemos incluido restricciones técnicas sobre las solicitudes automatizadas.

Asimismo, le pedimos que:

+ *Haga un uso exclusivamente no comercial de estos archivos* Hemos diseñado la Búsqueda de libros de Google para el uso de particulares; como tal, le pedimos que utilice estos archivos con fines personales, y no comerciales.

+ *No envíe solicitudes automatizadas* Por favor, no envíe solicitudes automatizadas de ningún tipo al sistema de Google. Si está llevando a cabo una investigación sobre traducción automática, reconocimiento óptico de caracteres u otros campos para los que resulte útil disfrutar de acceso a una gran cantidad de texto, por favor, envíenos un mensaje. Fomentamos el uso de materiales de dominio público con estos propósitos y seguro que podremos ayudarle.

+ *Conserve la atribución* La filigrana de Google que verá en todos los archivos es fundamental para informar a los usuarios sobre este proyecto y ayudarles a encontrar materiales adicionales en la Búsqueda de libros de Google. Por favor, no la elimine.

+ *Manténgase siempre dentro de la legalidad* Sea cual sea el uso que haga de estos materiales, recuerde que es responsable de asegurarse de que todo lo que hace es legal. No dé por sentado que, por el hecho de que una obra se considere de dominio público para los usuarios de los Estados Unidos, lo será también para los usuarios de otros países. La legislación sobre derechos de autor varía de un país a otro, y no podemos facilitar información sobre si está permitido un uso específico de algún libro. Por favor, no suponga que la aparición de un libro en nuestro programa significa que se puede utilizar de igual manera en todo el mundo. La responsabilidad ante la infracción de los derechos de autor puede ser muy grave.

Acerca de la Búsqueda de libros de Google

El objetivo de Google consiste en organizar información procedente de todo el mundo y hacerla accesible y útil de forma universal. El programa de Búsqueda de libros de Google ayuda a los lectores a descubrir los libros de todo el mundo a la vez que ayuda a autores y editores a llegar a nuevas audiencias. Podrá realizar búsquedas en el texto completo de este libro en la web, en la página `http://books.google.com`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LIII.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXI.

Unter Mitwirkung der

HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London

herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1840.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Unter Mitwirkung der

HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London

herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band XXXVI.

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1840.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des XXXVI. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber Atomvolum, Isomorphismus und specifisches Gewicht. Von Hermann Kopp. (Den Resultaten nach vorgetragen in der ersten Sitzung der physikalisch-chemischen Section der Naturforscher-Versammlung zu Erlangen. 1

Ueber Elektrolysis secundärer Verbindungen. Von J. F. Daniell, Prof. der Chemie in London. (Im Auszug aus den Philos. Transact. für 1839 u. 1840 vom Verf. mitgetheilt.) 32

Ueber eine im Palmöl enthaltene fette Säure. Von E. Fremy. (Briefl. Mittheilung an J. L.) 44

Untersuchung des Palmöls und der Cacaobutter. Von J. Stenhouse. 50

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf wasserfreie Camphorsäure. Von Philipp Walter. . . . 59

Ueber die Einwirkung des Chlors auf einige thierische Substanzen. Von G. J. Mulder. (Vom Verf. aus dem Bullet. de Neerl. 1839. p. 397 mitgetheilt.) 68

Ueber das Anilin; ein neues Zersetzungsprodukt des Indigo. Von J. Fritzsche. 84

Bemerkung zu vorstehender Notiz. Von J. L. 88

Chemische Untersuchung des Guarana. Von Berthemot und Dechastelus. 90

Ueber die Zusammensetzung des Guaranins. Von Dr. Theod. Martius. 93

Digitized by Google

Seite
Ueber einige Eisenpräparate. Von Gustav Schmidt. . . . 96
Ueber die specifische Wärme der einfachen Körper. Von V. Regnault. 103
Neue Verbindung von Platinchlorür mit Ammoniak; Radikal der Gros'schen Salze. Von J. Reiset. 111

Zweites Heft.

Jahresbericht zur Ergänzung der im Jahr 1840 in den Annalen erschienenen Abhandlungen und Entdeckungen im Gebiete der Physik, Chemie und Pharmacie.

A) Physik.

Ursache des veränderlichen Einflusses der Capillarität beim Barometer. Von H. Buff. 113
Wärmeentwickelung in festen Verhältnissen. 117
Vergleichung zwischen den Angaben des Luft- und Quecksilberthermometers. 121
Neue Interferenz-Apparate. 122
Ueber die Irradiation. 124
Ueber die Farben der Atmosphäre. 132
Von einigen neuen Eigenschaften des elektrischen Lichtes in Bezug auf Phosphorescenz-Erregung. 136
Ueber das Licht, welches beim Zusammenschlagen zweier Kieselsteine entsteht. 137
Faraday's Untersuchungen über Elektricität. 137
Ueber die Eigenschaften der gebundenen Elektricität. 145
Verminderung des Leitungsvermögens der Metalle durch Temperaturerhöhung. 140
Elektrische Verzögerungskraft und elektrisches Erwärmungsvermögen der Metalle. 149
Ueber die Wirkung elektrischer Entladungen auf die sie vermittelnden Metalle und Flüssigkeiten. 150
Auffallende Stromstärke der Zink-Eisenkette. 151
Rechtfertigung der Contacttheorie 153
Ueber die Becquerel'sche Kette und die Elektricitätserregung

Digitized by Google

Seite

durch gegenseitige Berührung von Flüssigkeiten im Allgemeinen. 161

Galvanische Ketten aus zwei Flüssigkeiten und zwei sich nicht berührenden Metallen 171

B) Chemie.

a) Metalloide, Metalle und deren Verbindungen.

Ueber den Zusammenhang der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung. Von E. Mitscherlich. 173

Bildung salpetrigsaurer Salze auf direktem Wege. 185

Freie unterschweflige Säure. 186

Darstellung von unterschwefligsaurem Natron. 189

Verbindung von Schwefelsäurehydrat mit Stickstoffoxyd. . . . 190

Verhalten der schwefligen Säure gegen Untersalpetersäure; Theorie der Schwefelsäurefabrikation. 194

Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwässern; Schwefelwasserstoffmesser. 197

Phosphordarstellung. 199

Ueber das sogenannte Phosphorhydrat. 200

Ueber die Oxydation des Phosphors bei Gegenwart von andern Substanzen. 201

Zusammensetzung der krystallisirten Phosphorsäure. 201

Jod, in den Produkten des Brandes einer Steinkohlengrube. . 202

Ueber die Zusammensetzung des Jodstickstoffs. 203

Ueber das Vorkommen des Fluors im thierischen Körper. . . 204

Zusammensetzung der natürlichen, in Toskana gewonnenen Boraxsäure. 205

Darstellung reiner Boraxsäure. 205

Zur Kenntniss der Beryllerde. 206

Kuistersalz von Wieliczka. 209

Zusammensetzung des Bitterwassers von Saidschütz in Böhmen. 210

Fällung von schwefelsaurem Baryt. 211

Zersetzung der Schwefelmetalle durch Chlorgas. 211

Vermögen verschiedener Salze, Wasser aus der Atmosphäre anzuziehen. 212

Leichte Darstellung von Chromsäure. 212

Darstellung metallischen Eisens auf nassem Wege. 213

Doppelchlorür von Zink und Ammoniak. 214

Chlornickel-Ammoniak und Jodnickel-Ammoniak. 215

Digitized by Google

Seite
Darstellung von Kupferoxydul. 215
Ueber Reduction von chromsaurem Bleioxyd. 216
Ueber Umwandlung von Calomel in Sublimat. 217
Bestimmung von Sublimat in Auflösungen. 218
Doppelverbindungen des Quecksilberjodids. 219
Fällung des Goldes. 221
Ueber Auffindung von Arsen und Unterscheidung von Antimon. 221

Drittes Heft.

b) Organische Säuren und Basen.

Ueber Dumas's Theorie der Substitutionen und der chemischen Typen. Von J. Berzelius. 225
Untersuchungen über die humusartigen Materien. 243
Darstellung von Gerbstoff. 295
Ueber die Bildung der Lampensäure. 296
Einwirkung des Kalium's und Natrium's auf einige Aethyloxydsalze. 297
Ueber Holzgeist, Xylit, Mesit und deren Zersetzungsprodukte. . . 305
Zersetzung des Acetons durch Kalihydrat und Kalium. 317
Einwirkung von Chloräther in auf Schwefelkalium. 321

c) Indifferente Stoffe.

Ueber die Farbstoffe. 324
Zusammensetzung der Milch des Kuhbaumes. 327
Amygdalingehalt der Pfirsichkerne und Kirschkerne. 331
Cubebin-Darstellung. 331
Geranin, eigenthümlicher Bitterstoff der Geraniaceen. 332
Bereitung des Santonins. 333
Aetherisches Lorbeeröl. 333
Ueber die Bitumen. 335

d) Vermischte Mittheilungen.

Ueber die Vervielfältigung der Daguerre'schen Lichtbilder durch den Druck. Von Dr. Berres in Wien. 337
Entfärbung von Palmöl. 343

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXVI. Bandes erstes Heft.

Ueber Atomvolum, Isomorphismus und specifisches Gewicht;

von *Hermann Kopp.*

(Den Resultaten nach vorgetragen in der ersten Sitzung der physikalisch-chemischen Section der Naturforscher-Versammlung zu Erlangen.)

Ich habe vor länger als zwei Jahren in meiner Inauguraldissertation und später in dem XLVII. Bande von Poggendorff's Annalen zuerst auf die Betrachtungsweise aufmerksam gemacht, die Mengen, in welchen sich die Körper zu chemischen Verbindungen vereinigen, nicht nur, wie vordem geschehen, dem *Gewichte*, sondern auch dem *Volum* nach anzusehen. Diese Arbeiten hatten ein anderes Ziel; ich konnte damals nur im Vorbeigehen auf diese Betrachtungsweise hindeuten und die am nächsten liegenden Resultate mittheilen. Ich habe indessen diesen Gegenstand weiter bearbeitet, und die neuen Resultate, welche ich gefunden, scheinen mir, wenn auch namentlich in der letztern der erwähnten Abhandlungen schon gewissermafsen angedeutet, und überhaupt ihrer grofsen Einfachheit wegen ungemein nahe liegend, doch interessant genug, um Bekanntmachung zu verdienen.

Wie sich die Körper, der ältern Ansicht zufolge, nach *Atomgewichten* vereinigen, so der neuern gemäfs nach *Atom-*

Digitized by Google

volumen *). Das Atomvolum eines Körpers ist der Quotient, aus seinem specifischen Gewichte in sein Atomgewicht. Sucht man so die Atomvolume einer Reihe von Körpern mit Benutzung der Atomgewichte nach irgend einem Systeme (Wasserstoff = 1 oder Sauerstoff = 100), so erhält man sie als Verhältnifszahlen, denen jedoch kein bestimmtes Atomvolum als Einheit oder Normalzahl zu Grunde liegt. Die im Folgenden gebrauchten Atomgewichte beziehen sich auf Sauerstoff = 100.

Der Begriff des *Atomvolums* entspringt also aus der gleichzeitigen Betrachtung des *Atomgewichts* und der *Dichtigkeit*. Der Begriff der *Dichtigkeit* ist die gleichzeitige Betrachtung der *Masse* und des *Volums*. Der Begriff der *Masse* ist in der Chemie die Basis, auf welche sich die Vorstellung von den *Atomgewichten* gründet. Der Begriff des *Volums* ist gleichfalls in der Chemie heimisch: ein regelmäfsig begrenztes Volum nennt man einen *Krystall*.

Hier haben wir den Zusammenhang zwischen *Atomgewicht*, *Atomvolum* und *Krystallform*.

Isomorphe Körper sind die, welche bei analoger Zusammensetzung dieselbe Krystallform haben.

Zwei Körper sind isomorph: ist das Atomgewicht (der Begriff der Masse) bei beiden verschieden, die Krystallform aber (der Begriff des Volums) bei beiden als isomorphen Körpern dieselbe, so wird das specifische Gewicht, (der aus beiden Begriffen resultirende) bei beiden verschieden seyn, bei jedem Körper von dessen Atomgewicht abhängen. Die

*) In den angeführten Aufsätzen schlug ich den Namen *specifisches Volum* vor; in der schätzbaren deutschen Bearbeitung von Graham's Chemie, wo das von mir in dieser Beziehung Vorgebrachte Aufnahme gefunden hat, ist der Name *Atomvolum* gebraucht, und ich stehe nicht an, diese weit bezeichnendere Benennung anzunehmen.

Digitized by Google

Dichtigkeit hängt stets ab von der in demselben Volum enthaltenen Masse.

Das Naturgesetz, auf welches diese wenigen Betrachtungen so einfach hinleiten, wird vollkommen von der Erfahrung bestätigt. Es läfst sich auf verschiedene Art ausdrücken; man kann sagen:

Bei isomorphen Körpern verhalten sich die specifischen Gewichte wie die Atomgewichte.

Isomorphe Körper haben gleiches Atomvolum.

Die kleinsten Theilchen isomorpher Körper sind nicht nur in der Form (Mitscherlich's Entdeckung), *sondern auch in der Gröfse einander gleich.*

Ich verstehe für jetzt unter isomorphen Körpern nur solche, welche analog zusammengesetzt gleiche Krystallform haben; ich schliefse vorläufig noch die Ausdehnung des Begriffes aus, die Bezeichnung isomorph auch auf solche Körper überzutragen, welche analoge Verbindungen von gleicher Krystallform eingehen; ich nenne für jetzt zwei Elemente isomorph, wenn sie selbst in derselben Form krystallisiren, nicht, wenn nur ihre analogen Verbindungen es thun; aber diese Verbindungen nenne ich isomorph.

Prüfen wir nun, in wiefern die Erfahrung unser Gesetz bestätigt, suchen wir, ob isomorphen Körpern gleiches Atomvolum zusteht. Die Mineralogie bietet uns viele Beispiele; die specifischen Gewichte künstlicher Verbindungen sind im Ganzen, trotz der Bemühungen Karsten's, noch viel unvollständiger bekannt, ob sie gleich uns sicherere Anhaltspunkte geben könnten, da die natürlich vorkommenden Substanzen nur selten chemisch rein sind. Ich beabsichtige, die Dichtigkeit der für unsern Zweck wichtigsten und hierauf noch nicht untersuchten, künstlich darzustellenden Körper zu bestimmen; die in dieser Beziehung bereits angestellten Versuche sind im Folgenden mit aufgeführt.

Digitized by Google

Im Nachstehenden ist stets die chemische Formel, das specifische Gewicht mit Angabe der Autorität (den Beobachter bezeichnet der blofse Name, den Referenten ein beigefügtes *), das Atomgewicht und das aus jeder Bestimmung der Dichtigkeit resultirende Atomvolum mitgetheilt. Bei der oft grofsen Differenz der einzelnen Angaben des specifischen Gewichts für denselben Körper unter einander, mufste ich, um willkührliche Auswahl zu meiden, eine vollständigere Mittheilung der gefundenen Dichtigkeiten durchführen.

Unter den Elementen haben dieselbe Krystallform Silber und Gold:

Au	19,258	Brisson	1243,0	64,54
Ag	10,428	Karsten	1351,6	129,61
			675,8	64,80

(Die Zahl 1351 ist die von Berzelius als Atomgewicht des Silbers angenommene, die Zahl 675 wurde neuerdings von Regnault als übereinstimmend mit dem Dulong'schen Gesetze vertheidigt.)

Auch Kalium und Natrium:

K	0,865	Gay-Lussac u. Thénard	489,92	566,39
Na	0,972	Dieselben	290,90	299,27
			581,80	598,54

(Das Atomgewicht des Natriums doppelt so hoch zu setzen, als diefs bisher gebräuchlich war, vorzuschlagen, fand man schon früher sich veranlafst, Clarke z. B. (diese Annalen, B. XXVII S. 167), um zu der gleichen Krystallform des schwefelsauren Natrons und des übermangansauren Baryts auch analoge Zusammensetzung zu finden. Es ist bemerkenswerth, dafs die Befolgung des Vorschlags dem Natrium nahe gleiches Atomvolum mit dem Kalium giebt.)

Digitized by Google

Unter den Oxyden sind isomorph Zinnoxyd und Titansäure:

SnO_2	6,960	Mohs	935,29	134,38
TiO_2	4,202	Breithaupt	503,69	119,87
	4,254	Breithaupt		118,40
	4,249	Mohs		118,54
	3,759	Breithaupt		134,00
	3,826	Mohs		131,65

(Die Angabe von Mohs für Zinnoxyd geht auf krystallisirtes Zinnerz. — Die drei ersten Angaben für Titansäure gelten für Rutil, welcher stets Beimengungen enthält, welche das specifische Gewicht vergröfsern, das Atomvolum verkleinern, und deren Einwirkung auf das Atomgewicht hier nicht mit in Rechnung gezogen wurde; was die Abweichungen erklärt. Zur Vergleichung sind noch die beiden letzten Angaben, für Anatas, hinzugesetzt.)

Weiter sind isomorph Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd:

Al_2O_3	3,909	Mohs	642,33	164,32
	3,979	Mohs		161,43
	3,995	Mohs		160,78
	4,023	Mohs		159,67
	3,562	Musschenbroek		180,33
	3,531	Brisson		181,93
Fe_2O_3	5,225	Boullay	978,43	187,26
	5,24	Leonhard *		186,72
	5,30	Leonhard *		184,61
	5,251	Mohs		186,33
Cr_2O_3	5,21	Wöhler	1003,6	192,63

(Hinsichtlich der Dichtigkeit der Thonerde gehen die Angaben von Mohs und Breithaupt auf (stets mit schwereren Substanzen verunreinigten) Korund, die Beobachtung

Digitized by Google

Musschenbroek's auf Sapphir, die Brisson's auf Rubin, — Beim Eisenoxyd geht die Angabe von Boullay auf künstlich dargestelltes, die andern auf natürlich vorkommendes. — Die Dichtigkeit des Chromoxydes bestimmte Wöhler an künstlich erzeugten Krystallen.)

Der Ilmenit hat mit diesen Oxyden analoge Zusammensetzung und gleiche Krystallform, mithin auch gleiches Atomvolum:

$Fe+Ti,O_3$	4,729	Breithaupt	942,99	199,39
	4,793			196,72
	4,75	Kupffer		198,51
	4,78			197,26

Folgende Mineralien haben ebenfalls unter sich gleiche Krystallform: Spinell, Gahnit, Chromeisenerz, Franklinit, Magneteisenstein:

$MgO,\ Al_2O_3$	3,48	Breithaupt	900,68	258,82
	3,62			248,81
$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}ZnO,\ Al_2O_3\\FeO,\ Al_2O_3\end{pmatrix}$	4,232	Mohs	1113,6	263,12
$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}MgO,Al_2O_3\\FeO,\ Cr_2O_3\end{pmatrix}$	4,410	Abich	1171,8	265,71
	4,439			263,97
$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}ZnO,\ Fe_2O_3\\MnO,\ Fe_2O_3\end{pmatrix}$	5,091	Mohs	1453,0	285,41
$FeO,\ Fe_2O_3$	5,094	Mohs	1417,6	278,28

(Die Formeln sind die von Berzelius gegebenen, mit Ausnahme der für Chromeisenerz, welche nach Abich's Analyse von diesem aufgestellt worden ist.)

Von Schwefelverbindungen sind isomorph:

Kupferglanz und Silberkupferglanz:

$Cu_2\ S$	5,695	Mohs	992,56	174,28
	5,735			173,07
$Cu+Ag,S$	6,255	Stromeyer	1272,7	203,47

Digitized by Google

(In der letzten Formel durfte als Atomgewicht des Silbers nur die Hälfte der Berzelius'schen Zahl genommen werden.)

Ferner Antimonglanz und Auripigment:

$Sb_2 S_3$	4,629 Mohs	2216,4	479,75	
	4,626 Breithaupt		479,11	
	4,850 Musschenbroek		456,99	
$As_2 S_3$	3,313 Musschenbroek	1543,6	465,91	
	3,480 Mohs		443,55	
	3,459 Karsten		446,24	

Kobaltglanz und Nickelglanz:

$CoS_2 + CoAs_2$	6,298	Mohs	2080,4	330,32
$NiS_2 + NiAs_2$	6,238	Breithaupt	2081,8	333,72
	6,331			328,83

Lichtes und dunkles Rothgültigerz:

$Ag_3 S_3 + As_2 S_3$	5,531	Breithaupt	6201,9	1121,3
	5,592			1109,1
	5,524	Mohs		1122,7
$Ag_3 S_3 + Sb_2 S_3$	5,787	Breithaupt	6874,7	1187,9
	5,844			1176,4
	5,831	Mohs		1179,0

Arsenikfahlerz (Tennantit) und Antimonfahlerz:

$Cu_6 S_3, As_2 S_3 + 2 (Cu_6 S_3, As_2 S_3)$	4,375	Phillips	13563,7	3100,3
$Cu_6 S_3, Sb_2 S_3 + 2 (Pb_3 S_3, Sb_2 S_3)$	5,763	Mohs	18600,9	3227,6

(Die Formel für den Tennantit wird von Einigen anders angegeben; doch stimmt die hier angenommene ziemlich mit den Analysen; der Eisengehalt des Minerals ist dabei vernachlässigt.)

Des Isomorphismus von Schwefelblei und Selenblei mag hier gleichfalls Erwähnung geschehen:

Digitized by Google

Pb S	7,220 7,587	Musschenbroek Brisson	1495,7	207,16 197,13
Pb Se	8,20 8,80	Leonhard *	1789,1	218,18 203,30

Die reichste Ausbeute für den Isomorphismus bieten die Salze. Ich will hier diejenigen durchgehen, über deren Dichtigkeit wir Kenntnifs besitzen.

Der Talkspath, der Bitterkalk, der Mesitinspath, der Kalkspath, der Eisenspath, der Manganspath, der Zinkspath bilden eine grofse Gruppe isomorpher Körper:

MgO, CO_2	2,808	Breithaupt	534,79	190,45
	3,001 3,112	Mohs		178,20 171,85
	2,88 2,97	Naumann *		185,69 180,06
$\frac{1}{2}(MgO, CO_2)$ (CaO, CO_2)	2,884	Mohs	583,62	202,36
$\frac{1}{2}(MgO, CO_2)$ (FeO, CO_2)	3,35 3,363	Mohs	625,22	186,62 185,90
CaO, CO_2	2,721 2,750	Mohs Neumann	632,46	232,43 229,98
FeO, CO_2	3,829	Mohs	715,65	186,90
	3,872	Neumann		184,82
	3,6 3,9	Naumann *		198,79 183,50
MnO, CO_2	3,55 3,592	Mohs	722,34	203,48 201,10
ZnO, CO_2	4,442	Mohs	779,67	175,52
	4,4 4,5	Naumann *		177,20 173,26

Der Arragonit, der Junkerit, der Strontianit, der Witherit, das Weifsbleierz sind isomorph:

Digitized by Google

CaO, CO_2	2,931	Mohs	632,46	215,78
	2,995	Breithaupt		211,17
FeO, CO_2	3,815	Mohs	715,65	187,59
SrO, CO_2	3,605	Mohs	923,73	256,24
	3,625	Karsten		254,82
BaO, CO_2	4,302	Karsten	1233,3	286,68
	4,301	Mohs		286,75
	4,338	Kirwan		284,30
PbO, CO_2	6,465	Mohs	1670,9	258,46
	6,428	Karsten		259,94

Ebenso der Schwerspath, der Strontspath und der Bleivitriol:

BaO, SO_3	4,200	Karsten	1458,1	347,15
	4,446	Mohs		327,95
SrO, SO_3	3,588	Karsten	1148,5	320,08
	3,953	Breithaupt		290,52
PbO, SO_3	6,169	Karsten	1895,7	307,29
	6,298	Mohs		301,00

Auch die salpetersauren Salze von Baryt, Strontian und Bleioxyd:

BaO, N_2O_5	2,915	Hassenfratz	1633,9	560,51
	3,185	Karsten		513,00
SrO, N_2O_5	2,890	Karsten	1324,3	458,25
	3,006	Hassenfratz		440,57
PbO, N_2O_5	4,400	Karsten	2071,5	470,80
	4,769	Breithaupt		434,37

Das molybdänsaure Bleioxyd kommt in denselben Krystallen vor, wie das wolframsaure Bleioxyd und wie der wolframsaure Kalk:

PbO, MoO_3	6,7	Gmelin *	2293,0	342,25
	6,698	Leonhard *		342,35
	6,760	Mohs		339,20

Digitized by Google

PbO, WO_3	8,10	Leonhard *	2877,7	355,27
	8,0	Gmelin *		359,72
CaO, WO_3	6,040	Karsten	1839,2	304,50
	5,800	Meissner *		317,10
	6,028			305,11
	5,576	Derselbe		329,85

(Bei dem letzten Minerale geht die Beobachtung Karsten's auf reinen, die beiden ersten Angaben Meifsner's auf grauen, die letzte auf braunen Tungstein.)

Das wasserfreie schwefelsaure Natron krystallisirt in den Formen des schwefelsauren Silberoxyds:

NaO, SO_3	2,631	Karsten	892,06	339,05
	2,462	Mohs		362,33
AgO, SO_3	5,341	Karsten	1952,8	365,65

Der Olivenit ist mit dem Libethenit isomorph:

Cu_4O_4, As_2O_5+2Aq	4,281	Bournon	3647,8	852,08
Cu_4O_4, P_2O_5+2Aq	3,6	Mohs	3100,1	861,14
	3,8			815,82

Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt wie die schwefelsaure Magnesia und das schwefelsaure Nickeloxyd:

ZnO, SO_3+7Aq	2,036	Mohs	1791,8	880,06
MgO, SO_3+7Aq	1,751	Mohs	1546,9	883,42
	1,674	Kp.		924,06
NiO, SO_3+7Aq	2,037	Kp.	1758,2	863,14

Das schwefelsaure Kupferoxyd wie das schwefelsaure Manganoxydul:

CuO, SO_3+5Aq	2,2	Gmelin *	1569,3	713,32
	2,274	Kp.		690,10
MnO, SO_3+5Aq	2,095	Kp.	1509,5	720,53
	2,087			723,28
	1,834	Gmelin*		823,06

Digitized by Google

Das schwefelsaure Kali wie das chromsaure:

KO, SO_3	2,623 Karsten	1091,1	415,97	
	2,636 Wattson		413,91	
	2,662 Kp.		409,87	
KO, CrO_3	2,612 Thomson	1241,7	475,39	
	2,640 Karsten		470,57	
	2,705 Kp.		459,04	

Die Doppelsalze aus schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd mit schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Eisenoxyd oder Chromoxyd sind isomorph. Die Zusammenstellung derjenigen, deren specifisches Gewicht ich bestimmt habe, ergiebt:

KO, SO_3 / $Al_2O_3, 3SO_3$	$+24Aq$	1,724	Kp.	5936,5	3443,4
N_2H_8O, SO_3 / $Al_2O_3, 3SO_3$	$+24Aq$	1,626 / 1,625	Kp.	5673,6	3489,2 / 3491,4
N_2H_8O, SO_3 / $Fe_2O_3, 3SO_3$	$+24Aq$	1,712	Kp.	6009,7	3510,2
KO, SO_3 / $Cr_2O_3, 3SO_3$	$+24Aq$	1,848	Kp.	6295,8	3406,8

Die Doppelsalze aus schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd mit schwefelsaurer Bittererde oder schwefelsaurem Kupferoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Cobaltoxydul, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Nickeloxyd sind gleichfalls isomorph. Diejenigen, deren Dichtigkeit wir kennen, geben folgende Resultate:

MgO, SO_3 / N_2H_8O, SO_3	$+6Aq$	1,721 Thomson / 1,696 Gmelin*		2262,5	1314,7 / 1334,0
CuO, SO_3 / KO, SO_3	$+6Aq$	2,137 Kp.		2762,8	1292,8
CuO, SO_3 / N_2H_8O, SO_3	$+6Aq$	1,757 / 1,756	Kp.	2499,9	1422,8 / 1423,7

Digitized by Google

MnO, SO_3 N_2H_8O, SO_3	+ 6 Aq	1,930	Thomson	2450,1	1269,2
ZnO, SO_3 KO, SO_3	+ 6 Aq	2,153	Kp.	2770,4	1286,8
NiO, SO_3 KO, SO_3	+ 6 Aq	2,111 2,136	Kp.	2736,8	1296,4 1281,3
NiO, SO_3 N_2H_8O, SO_3	+ 6 Aq	1,801 Thomson 1,783 1,915 1,921	Kp.	2473,9	1373,6 1387,4 1291,8 1287,8

Eine Reihe von kieselsauren Doppelsalzen ist noch isomorph; z. B. Diopsid, Hypersthen, Hedenbergit:

$3CaO, Si_2O_3$ $3MgO, Si_2O_3$	3,006 3,127	Mohs	4408,0	1466,7 1409,7
$3MgO, Si_2O_3$ $3FeO, Si_2O_3$	3,389	Mohs	4657,6	1374,3
$3FeO, Si_2O_3$ $3CaO, Si_2O_3$	3,582	Breithaupt	4950,6	1382,1

Der Chlor- oder Fluorapatit hat gleiche Krystallform mit dem Grün- und Braunbleierz:

$CaF_2 + 3(Ca_3O_3, P_2O_5)$	3,15 3,25	Naumann*	6670,9	2117,8 2052,6 2068,5
	3,225	Mohs		
$CaCl_2 + 3(Ca_3O_3, P_2O_5)$			6879,8	2184,1 2116,9 2133,3
$PbCl_2 + 3(Pb_3O_3, P_2O_5)$	7,0 Naumann* 7,050 Kersten		16964,6	2423,5 2406,3
$PbCl_2 + 3(Pb_3O_3, As_2O_5)$	7,2 Naumann* 7,208 Mohs		18607,9	2584,5 2581,6

Digitized by Google

(Für die verschiedenen Apatite finde ich keine besondern Angaben der Dichtigkeit, sondern nur für beide im Allgemeinen; auch können ihre specifischen Gewichte nur sehr wenig von einander abweichen, — Die für die beiden letzten nach Naumann angeführten Dichtigkeiten giebt dieser als die im Mittel gefundenen an; sie kommen also auch, noch gröfsere Uebereinstimmung gebend (reiner), vor).

Die vorstehenden, aus der Erfahrung entnommenen Belege scheinen mir hinlänglich das im Anfange ausgesprochene Naturgesetz zu bestätigen. Die Atomvolume isomorpher Körper kommen einander sehr nahe, die Betrachtung eines jeden Paars isomorpher Substanzen zeigt es uns; aber warum sind sie sich oft nicht vollkommen gleich? Die Differenzen, welche wir oben sahen, können in manchen Fällen von Beobachtungsfehlern, besonders aber von fremden Beimischungen in den fraglichen Substanzen herrühren, aber in andern läfst sich diefs nicht annehmen; was ist dann die Ursache davon?

Wir nennen zwei Körper isomorph, wenn bei analoger Zusammensetzung ihre Krystallform die nämliche ist, wir berücksichtigen nicht bei ihnen kleine Differenzen der Winkel, welche die Messung uns zeigt. So gut wir diese kleinen Verschiedenheiten in der Gestalt übersehen, und defsungeachtet an den sie zeigenden Körpern Isomorphismus anerkennen: mit demselben Rechte können wir die kleinen Differenzen unter den Atomvolumen isomorpher Körper vernachlässigen, und ihnen gleiches Atomvolum zuschreiben. Aber eine genauere Betrachtung zeigt noch mehr. Jeder Abweichung in den Winkeln, in den Axenverhältnissen, in der Gestalt bei isomorphen Körpern entspricht eine Ab-

Digitized by Google

weichung im Atomvolum; jede Verschiedenheit der Form spiegelt sich in einer Verschiedenheit des Atomvolums. Betrachten wir z. B. die Axenverhältnisse bei den rhombischen Krystallen von Witherit, Weifsbleierz, Strontianit, Arragonit, stellen wir sie zusammen mit den Atomvolumen für diese Substanzen (den Mitteln aus den oben für jedes Mineral angeführten), so ist, wenn wir für den ersten Zweck die Bezeichnungsweise nach Naumann beibehalten:

			Atomvolum:
BaO, CO_2	a : b : c =	0,7413 : 1 : 0,5950	285,91
PbO, CO_2		0,7236 : 1 : 0,6100	259,50
SrO, CO_2		0,7237 : 1 : 0,6096	255,53
CaO, CO_2		0,7205 : 1 : 0,6215	213,48

Die beiden, sich in der Form ähnlichsten Körper, kohlensaures Blei und kohlensaurer Strontian, haben das sich am nächsten kommende Atomvolum. Jede Aenderung der Form wird durch eine Aenderung des Atomvolums angedeutet.

Wir sehen dasselbe bei den zu demselben Systeme gehörigen Krystallen von Schwerspath, Strontspath, Bleivitriol. Die Axenverhältnisse sind:

BaO, SO_3	a : b : c =	0,7618 : 1 : 0,6206
SrO, SO_3		0,7816 : 1 : 0,6062
PbO, SO_3		0,7740 : 1 : 0,6090

Es erklärt sich nun, wefshalb die Atomvolume von chromsaurem und schwefelsaurem Kali von einander abweichen, wenn sie gleich einander nahe kommen; die Messung der Winkel zeigt, dafs die Gestalt dieser beiden Salze, wenn auch ähnlich, doch keineswegs vollkommen dieselbe ist.

Bei den kohlensauren Salzen von Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul u. s. w. variirt das Atomvolum (das Mittel aus den oben angeführten) zwischen 175 und 231, die Krystalle dieser Salze sind aber auch unter sich nicht vollkommen gleich. An den Rhomboëdern, die sie bilden, variirt

Digitized by Google

der Polkantenwinkel von 107° 40′ bis 105° 5′, und die Reihenfolge, in welcher dieser Winkel bei den erwähnten Salzen abnimmt, ist genau dieselbe, wie die, worin das Atomvolum zunimmt:

	Polkantenwinkel.	Atomvolum.
Zinkspath	107° 40′	175,33
Talkspath	107° 25′	181,25
Mesitinspath	107° 14′	186,26
Eisenspath	107° 0′	188,50
Manganspath	106° 51′	202,29
Bitterkalk	106° 15′	202,36
Kalkspath	105° 5′	231,20

Die Abhängigkeit des Polkantenwinkels vom Atomvolum ergiebt sich hieraus auf das Evidenteste. Wir wollen eine möglichst einfache, rein aus der Erfahrung genommene Relation zwischen beiden aufstellen, da, wie sich weiter unten ergeben wird, wir bald Gelegenheit bekommen werden, sie zu brauchen. Heifse der Polkantenwinkel W, das Atomvolum allgemein V, gehen wir vom Zinkspathe aus und setzen wir das Atomvolum dieses Körpers V_1, so, dafs für ihn speciell $V = V_1$, so ist bei ihm aus dem Obigen (es ist zu berücksichtigen, dafs das Atomvolum zunimmt, wenn der Winkel abnimmt):

$$\frac{1}{W} = 0{,}000052973\ V = a\ V$$

Wir wollen nun $V - V_1 = D$ nennen, und allgemein setzen:

$$\frac{1}{W} = (a + bD + cD^2 \ldots .)\ V$$

und die Coëfficienten a, b, c aus den Beobachtungen für Zinkspath, Eisenspath und Kalkspath (welche ungefähr gleich weit aus einander liegen) herleiten. Die Bedingungsgleichungen sind dann:

Digitized by Google

$$0{,}000052973 = a + b\,(0) + c\,(0)^2$$
$$0{,}000049580 = a + b\,(13{,}17) + c\,(13{,}17)^2$$
$$0{,}000041160 = a + b\,(55{,}87) + c\,(55{,}87)^2$$

Daraus findet man:

$$a = + 0{,}000052973$$
$$b = - 0{,}00000027188$$
$$c = + 0{,}0000000010817$$

Die Zulässigkeit der so sich ergebenden Formel können wir prüfen; berechnen wir nach ihr den Polkantenwinkel der Körper, welche nicht zur Auffindung benutzt wurden, so erhalten wir ihn aus den im Mittel gefundenen Atomvolumen:

für Talkspath	107° 20′
„ Mesitinspath	107° 6′
„ Manganspath	106° 28′
„ Bitterkalk	106° 28′

ziemlich übereinstimmend mit den Beobachtungen.

Wird im Kalkspath ein Theil des kohlensauren Kalks durch kohlensaure Magnesia (mit kleinerem Atomvolum) ersetzt, so wird das Atomvolum des ganzen Körpers kleiner, sein Polkantenwinkel mithin stumpfer. Kann eine Aenderung des Atomvolums auch noch auf andere Weise, als durch Beimischung eines fremden, isomorphen Körpers hervorgebracht werden?

Die Physik bietet uns eine Analogie, welche uns hier einen Fingerzeig giebt. Bei denselben Körpern hängt das Lichtbrechungsvermögen von der Dichtigkeit ab. Wässerige Salzsäure bricht das Licht um so stärker, je concentrirter sie ist; das Brechungsvermögen steht im graden Verhältnisse zur Dichtigkeit. Man kann also dieſs Vermögen einer Salzsäure kleiner machen durch Zusatz von Wasser, aber auch noch auf andere Weise, nämlich durch Erwärmung, denn sowie dadurch die Dichtigkeit abnimmt, so auch hier wieder-

Digitized by Google

um das Lichtbrechungsvermögen. Durch Erwärmung kann also derselbe Erfolg hervorgebracht werden, wie durch Zusatz eines fremden Körpers. Bei dem Zusammenhange zwischen Gestalt und Atomvolum der jetzt in Rede stehenden Salze ist es ebenso. Durch Erwärmung wird die Dichtigkeit geringer, das Atomvolum gröfser, mithin der Polkantenwinkel weniger stumpf. Würde sich der Krystall nach allen Richtungen gleich durch die Wärme ausdehnen, so könnten sich die Winkel nicht ändern; er mufs sich nach den verschiedenen Axen ungleich ausdehnen. Das ist die von Mitscherlich auf dem Wege des Experiments gefundene, merkwürdige Thatsache der Winkeländerung durch Erwärmung.

Ich habe beiläufig einige Versuche gemacht, die Dichtigkeitsabnahme des Kalkspaths durch die Wärme kennen zu lernen. 15,386 Kalkspath (Krystalle aus Island) verloren im Wasser von 15°,4 an Gewicht 5,662, in Wasser von 58°,0 5,620. Das specifische Gewicht des Kalkspaths ist also auf Wasser von 0° reducirt:

bei 15°,4 = 2,71519; bei 58°,0 = 2,70025.

Setzt man die Dichtigkeitsänderung des Kalkspaths der Temperaturänderung proportional, so erhält man sein specifisches Gewicht:

bei 0° = 2,72059; bei 100° = 2,68552.

Das Atomvolum folgt hieraus:

bei 0° = 232,47; bei 100° = 235,50,

und Behufs der Anwendung der obigen Formel ergiebt sich D:

für 0° = 57,14; für 100° = 60,17;

und daraus:

$$\text{für } 0°: \frac{1}{W} = 0{,}000040970\ V;$$

$$= 0{,}0095245;$$

Digitized by Google

$$\text{für } 100^\circ: \frac{1}{W} = 0{,}000040530\ V;$$

$$= 0{,}0095450;$$

für 0°: $W = 104{,}99^\circ$; $= 104^\circ\ 59'$. für 100°: $W = 104{,}76^\circ$; $= 104^\circ\ 46'$.

Die Aenderung des Polkantenwinkels wäre hiernach für 100° Temperaturunterschied 13 Minuten. Nach Mitscherlich beträgt sie 8,5 Minuten. Diese Differenz erklärt sich, wenn man die Schwierigkeiten der unmittelbaren Messung der Aenderung und die Unsicherheit der in der letzten Rechnung angewandten Data bedenkt. Die Aenderung stimmt aber, und dieſs ist die Hauptsache, in der *Art* mit Mitscherlich's Erfahrung vollkommen überein: der Polkantenwinkel muſs durch Erwärmung weniger stumpf werden.

Das im frühern Enthaltene führt zu einer für die Chemie äuſserst wichtigen Frage, nämlich, ob man die gefundenen Wahrheiten dazu anwenden könne, auf die nähern Bestandtheile in chemischen Verbindungen, auf die Art, wie die Elemente darin gruppirt sind, zu schlieſsen.

Der Gedanke liegt am nächsten, daſs in isomorphen Körpern nur solche Bestandtheile sich vertreten können, mithin wirklich nähere Bestandtheile sind, welche gleiches Atomvolum haben. Es läſst sich nicht wohl einsehen, wie ein Körper einen andern in einer Verbindung ersetzen soll, ohne daſs Formänderung erfolgt, wenn der eintretende Körper nicht denselben Raum erfüllt, wie der austretende. Betrachtet man jedoch mit dieser Idee ausgehend die zusammengesetzten isomorphen Substanzen, sucht man ihr folgend die näheren Bestandtheile, so kommt man auf Wider-

Digitized by Google

sprüche, die für jetzt sich noch nicht deuten lassen. Ich will wenigstens hier einige der Punkte herausheben, welche vorzugsweise der Aufklärung zu bedürfen scheinen.

Der geäufserten Ansicht nach könnte man in den Sauerstoffsalzen des Baryums und des Strontiums sich nicht die Oxyde als nähere Bestandtheile denken, da ihre Atomvolume nicht gleich sind:

Ba O	4,732 Karsten	956,88	202,22
Sr O	3,932 Karsten	647,29	164,62.

Aber die Atomvolume der Metalle scheinen gleich zu seyn. Die specifischen Gewichte derselben, so gut wir sie bis jetzt nach den unsicheren Ableitungen aus den Oxyden und schwefelsauren Salzen kennen, (vergl. die oben angeführte Abhandlung in Poggendorff's Annalen) geben die Resultate:

Ba	3,60 aus Ba O	856,88	238,02
	5,50 aus Ba O, SO_3		155,80
	4,55 Mittel		188,33
Sr	2,37 aus Sr O	547,29	230,93
	3,35 aus Sr O, SO_3		163,37
	2,86 Mittel		191,36

Die Ableitungen aus den analogen Verbindungen, deren Resultate wahrscheinlich mit Fehlern in demselben Sinne behaftet sind, und die Mittel aus ihnen geben übereinstimmende Resultate. Aber sonderbarer Weise stimmt das Atomvolum des Blei's gar nicht damit zusammen *):

Pb	11,388 Karsten	1294,5	113,67
	11,330 Kupffer		114,25

*) So unsicher die Bestimmung der Atomvolume von Baryum und Strontium ist, so kann man doch mit Gewifsheit sagen, dafs sie dem des Blei's nicht gleich sind. Fände Gleichheit statt, so müfste nämlich das specifische Gewicht des Baryums = 7,5, das des Strontiums = 4,8 seyn.

Digitized by Google

während das Atomvolum des Bleioxyds sich dem des Strontians sehr nähert:

PbO	9,500 Boullay	1394,5	146,79	
	9,209 Karsten		151,42	

In den isomorphen Sauerstoffsalzen von Magnesium und Calcium haben wieder die Oxyde dieser Metalle nicht gleiches Atomvolum:

MgO	3,200 Karsten	258,35	80,73	
CaO	3,179 Boullay	356,02	111,99	
	3,161 Karsten		112,63	

Aber die Atomvolume der Metalle (deren Dichtigkeit wieder aus den Verbindungen hergeleitet) scheinen sich nahe zu kommen:

Mg	0,89 aus MgO	158,35	177,92	
	1,09 aus MgO, SO_3		145,27	
	0,99 Mittel		159,95	
Ca	1,15 aus CaO	256,02	222,62	
	2,13 aus CaO, SO_3		120,20	
	1,64 Mittel		156,11	

Betrachten wir die grofse Gruppe von Metallen, deren schwefelsaure Oxyde mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd und 6 Atomen Wasser isomorphe Doppelsalze bilden: Magnesium, Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt, Zink, Nickel, Cadmium. Die Zusammenstellung der Atomvolume der Metalle giebt:

Mg	0,99	?	158,35	159,95
Cu	8,959	Berzelius	395,70	44,168
Fe	7,790	Karsten	339,21	43,544
Mn	8,03	Bachmann	345,90	43,075
Co	8,513	Berzelius	368,99	43,345
Zn	6,915	Karsten	403,23	58,312
Ni	8,477	Baumgartner*	369,68	43,610
Cd	8,636	Karsten	696,77	80,682

Digitized by Google

Von der Uebereinstimmung, die hier unter den Atomvolumen der meisten Metalle herrscht, machen das Zink und das Cadmium eine Ausnahme; das Atomvolum des Magnesiums entfernt sich noch viel weiter von der am öftesten sich ergebenden Zahl.

Sucht man die Atomvolume der Oxyde, deren Dichtigkeit bekannt ist, so erhält man:

MgO	3,200 Karsten		258,35	80,733
CuO	6,430 Karsten		495,70	77,092
	6,130 Boullay			80,865
MnO	4,726 Herapath		445,90	94,352
ZnO	5,600 Boullay		503,23	89,862
	5,734 Karsten			87,762
CdO	6,950 Karsten		796,77	114,64

Und die Betrachtung der Atomvolume der wasserfreien schwefelsauren Salze von bekannter Dichtigkeit giebt:

MgO, SO_3	2,607 Karsten	759,51	291,34
CuO, SO_3	3,572 Karsten	996,86	279,07
ZnO, SO_3	3,400 Karsten	1004,39	295,41

In diesen wenigen eben erwähnten Fällen finden wir also bedeutende Widersprüche. Es ist nicht anzunehmen, dafs die Constitution der Bleioxydsalze eine andere sey, als die der Barytsalze, und doch scheinen sich beide an das Mittelglied, die Strontiansalze, auf ganz verschiedene Weise anzuschliefsen: Bleioxyd an Strontian, Strontium an Baryum. Der allerdings beachtenswerthe Umstand, dafs das metallische Blei selbst nicht neben Strontium und Baryum, die schon an und für sich zusammen zu gehören scheinen, zu stellen ist, sondern dafs erst zwischen den Verbindungen Aehnlichkeit statt hat und nun zwar eine gröfsere zwischen den Strontium- und Bleiverbindungen, als zwischen beiden und den Baryumverbindungen (hinsichtlich der Krystallform

Digitized by Google

in den Axenverhältnissen, und hinsichtlich der Gleichheit des Atomvolums), dafs also hiernach allerdings zwischen den Baryt- und Strontiansalzen ein anderes Verknüpfungsband zu seyn scheint, als zwischen den Strontian- und Bleioxydsalzen: kann er uns berechtigen, den Isomorphismus der Strontian- und Barytsalze als Isomorphismus von *Metall*verbindungen, den der Strontian- und Bleioxydsalze als Isomorphismus von *Oxyd*verbindungen anzusehen? Man hätte dann das Schema

Ba Sr

Sr O Pb O

und dächten wir uns die Barytsalze in Strontiansalze und diese in Bleioxydsalze übergehen, so würden sich im ersten Falle die Metalle, im zweiten die Oxyde austauschen, man hätte gewissermafsen in den Strontiansalzen zwei Constitutionen anzunehmen, was nicht angeht. Bemerkenswerth ist noch, dafs in den sauerstofffreien Verbindungen, wie wir unten sehen werden, wohl Gleichheit des Atomvolums zwischen den Strontium- und Baryumverbindungen, aber nicht zwischen ihnen und den Bleiverbindungen statt hat.

Man ersieht, dafs man so keinen Schlufs für die Entscheidung der Frage ziehen kann, ob in den Sauerstoffsalzen das Metall oder das Metalloxyd als näherer Bestandtheil zu betrachten ist. In den Magnesia- und Kalksalzen wäre das Metall näherer Bestandtheil; die Atomvolume der Metalle sind nicht gleich. In den Sauerstoffsalzen von Chrom, Eisen und Aluminium hingegen wäre das Oxyd näherer Bestandtheil; die Atomvolume der Oxyde dieser Metalle sind, wie wir oben sahen, unter sich gleich, das Atomvolum der Metalle selbst nicht; das des Chroms ist 69, das des Eisens 44, das des Aluminiums 110 (die Herleitung des specifischen Gewichts dieses letzten Metalls aus dem Oxyd giebt 1,61, die aus dem schwefelsauren Salze 1,50; das Mittel aus beiden giebt das vorstehende Volum).

Digitized by Google

In der erwähnten Reihe von Metallen, welche isomorphe schwefelsaure Doppelsalze bilden, haben Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel gleiches Atomvolum. Magnesium hat mit keinem von diesen Metallen gleiches Atomvolum, aber Magnesiumoxyd mit Kupferoxyd. Zink theilt weder mit Magnesium noch mit Kupfer Gleichheit des Atomvolums, noch Zinkoxyd mit Magnesiumoxyd oder Kupferoxyd, aber schwefelsaures Zinkoxyd mit schwefelsaurer Magnesia. Die Art also, wie diese verschiedenen Metalle nach und nach in jene isomorphe Gruppe eintreten, wäre:

Fe, Mn, Co, Ni, Cu
CuO, MgO
MgO, SO_3 ZnO, SO_3.

Hier bleibt noch sehr viel aufzuklären, und vielleicht ist nur von genauem Studium der Krystalle jeder Gruppe, von Aufsuchung der kleinsten Verschiedenheiten der Form Licht zu erwarten.

Es geht aus dem Vorhergehenden schon hervor, dafs Isomorphismus analog componirter Verbindungen statt haben kann, ohne dafs Isomorphismus der analog componirenden Elemente daraus folgt. Wenn Zinnoxyd und Titansäure isomorph sind, so sind es defswegen noch nicht Zinn und Titan; im Gegentheil, die Atomvolume dieser Metalle sind ganz verschieden:

Sn	7,291 Karsten	735,29	100,85
Ti	5,280 Karsten	303,69	57,51

Und ebenso wenig kann man von Isomorphismus des Eisens mit dem Titan sprechen, weil Eisenoxyd und Ilmenit isomorph sind; das Atomvolum des Titans ist 57, das des Eisens 44.

Digitized by Google

Phosphorverbindungen sind mit Arsenverbindungen, diese mit Antimonverbindungen isomorph; defsungeachtet sind die Atomvolume von Phosphor, Arsen und Antimon nicht gleich:

P	1,770	Berzelius	196,16	110,82
As	5,630	Karsten	470,04	83,49
Sb	6,701	Karsten	806,45	120,34

Sind es die der Säuren?

$P_2 O_5$	2,687	Thénard	892,3	332,08
$As_2 O_5$	3,734	Karsten	1440,1	385,67

In den isomorphen molybdänsauren und wolframsauren Salzen haben hingegen die Metalle der Säuren gleiches Atomvolum:

Mo	8,615	Bucholz	598,3	69,443
	8,636			69,275
W	17,60	d'Elhuyart	1183,2	67,227
	17,40	Bucholz		67,998
	17,22	Allen		68,710

Das Atomvolum des Chroms stimmt hiermit sehr genau zusammen:

Cr	5,096	Thomson	351,82	69,038

Chromsäure bildet mit Bleioxyd eine Verbindung, welche mit der analogen molybdän- und wolframsauren auch gleiches Atomvolum theilt (das des molybdänsauren Bleis fanden wir oben 342 — 339, das des wolframsauren 355 — 360):

PbO, CrO_3	5,951	Breithaupt	2046,3	343,86
	6,004	Mohs		340,82

obgleich die Form der natürlich vorkommenden Krystalle der ersteren Salze mit der des letzteren in keinem Zusammenhange steht. Allein nach Johnston ist das chromsaure Bleioxyd dimorph, und besitzt in der seltner vorkommenden Form die des molybdänsauren und wolframsauren Bleis.

Digitized by Google

Auch die Säuren von Molybdän und Wolfram haben gleiches Atomvolum:

MoO_3	3,460 Thomson	898,3	259,61	
	3,49 Berzelius		257,38	
WO_3	5,274 Herapath	1483,2	281,23	
	6,120 Berzelius		242,36	
	7,140 Karsten		207,73	

und wenn man diese Gleichheit auch bei der Chromsäure voraussetzen darf, und das Mittel aus den übereinstimmenderen Zahlen für das Atomvolum der Molybdänsäure zu Grunde legt, so ist das specifische Gewicht der Chromsäure

$$= \frac{651,82}{258,50} = 2,52.$$

Die Schwefelsäure ist der Chromsäure isomorph, und ihr Atomvolum schliefst sich dem der obigen Säuren an:

SO_3	1,970 Bussy	501,17	254,39	
	1,955 Baumgartner *		256,35	

ohne dafs indefs das Atomvolum des Schwefels dem des Chroms nahe käme:

S	1,989 Karsten		201,17	101,14

Platin, Palladium, Iridium, Osmium, welche isomorphe Doppelchloride eingehen, haben gleiches Atomvolum:

Pt	21,45 Berzelius		1233,3	574,95
Pd	10,923 Breithaupt	665,8	609,58	
	12,10 Vauquelin		550,28	
	11,511 Mittel		579,93	
Jr	19,50 / 23,5 Mohs		1233,3	?
Os	19,5 Thénard		1244,2	?

Die Angaben für Iridium und Osmium sind zu unsicher, um daraus etwas Bestimmtes ableiten zu können; die für das

Digitized by Google

letztere geht auf natürlich vorkommendes (unreines) Metall. Doch ist ersichtlich, dafs die Dichtigkeiten beider Metalle von der des Platins nur sehr wenig abweichen können.

Ich will noch einige Beispiele geben, wo gleiches Atomvolum statt hat, oder wo das Gegentheil von Interesse ist.

Den analogen Verbindungen von Magnesia und von Kalkerde scheint durchweg gleiches Atomvolum zuzustehen; wir sahen es oben bei den kohlensauren Salzen, auch bei den schwefelsauren ist es der Fall:

MgO, SO_3	2,607	Karsten	759,51	291,34
CaO, SO_3	2,927	Karsten	857,18	292,85

Chlorstrontium und Chlorbaryum haben gleiches Atomvolum, aber das des Chlorbleis weicht so davon ab, dafs man die Ursache nicht wohl Versuchsfehlern zuschreiben kann:

$BaCl_2$	3,860	Boullay	1299,5	336,66
	3,704	Karsten		350,84
$SrCl_2$	2,803	Karsten	989,9	353,18
$PbCl_2$	5,802	Karsten	1737,2	299,40
	5,682			305,72

(Die erste Angabe für den letzten Körper geht auf nicht geschmolzenes, die zweite auf geschmolzenes Chlorblei.)

Betrachtet man die analogen Verbindungen von Kalium und Ammonium, so findet man eine grofse Uebereinstimmung in den Atomvolumen, wie dieſs auch schon aus dem Isomorphismus derselben folgt. Die entsprechenden Natriumverbindungen sind weit davon entfernt, sich in dieser Be-

Digitized by Google

ziehung anzuschliefsen; ihr Atomvolum kommt hingegen stets dem der correspondirenden Silberverbindungen nahe.

Die Chlorverbindungen ergeben:

KCl_2	1,836 Kirwan	932,57	507,95	
	1,915 Karsten		486,99	
	1,945 Kp.		479,47	
$N_2H_8Cl_2$	1,450 Wattson	669,61	461,81	
	1,528 Mohs		438,24	
	1,50 Kp.		446,41	
$NaCl_2$	2,078 Karsten	733,55	353,01	
	2,15 Kp.		341,18	
$AgCl_2$	5,501 Karsten	1794,3	326,18	
	5,458 Karsten		328,75	

(Die erstere Angabe für Chlorsilber bezieht sich auf nicht geschmolzenes, die zweite auf geschmolzenes.)

Die salpetersauren Verbindungen:

KO, N_2O_5	1,933 Wattson	1267,0	655,47	
	2,101 Karsten		603,04	
	2,058 Kp.		615,64	
N_2H_8O, N_2O_5	1,707 Kp.	1004,0	588,16	
	1,579 Hassenfratz		635,84	
NaO, N_2O_5	2,256 Karsten	1067,9	473,35	
	2,188 Marx		488,07	
	2,096 Klaproth		509,50	
	2,200 Kp.		485,43	
AgO, N_2O_5	4,355 Karsten	2128,7	488,79	

Die kohlensauren Verbindungen:

KO, CO_2	2,264 Karsten	866,36	382,67
NaO, CO_2	2,466 Karsten	667,34	276,86
AgO, CO_2	6,077 Karsten	1728,1	284,36

Die schwefelsauren Verbindungen von Natron und

Digitized by Google

Silberoxyd habe ich schon oben angeführt; ihr Atomvolum ist 364. Das des schwefelsauren Kalis weicht wieder davon ab:

KO, SO_3	2,623 Karsten	1091,1	415,97

Das Atomvolum des Natrons scheint übrigens nicht dasselbe zu sein, wie das des Silberoxyds:

Na O	2,805 Karsten	390,90	139,36
Ag O	7,250 Boullay	1451,6	200,22
	8,256 Karsten		175,82

Bestände ein Isomorphismus zwischen Natron- und Kalisalzen, und Dimorphismus für die ersteren, so müfste sich die Dichtigkeit dieser sehr stark ändern, um gleiches Volum mit dem der Kalisalze hervorzubringen. Hingegen liegt die Idee sehr nahe, Kalium und Ammonium möchten in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie Eisen, Mangan u. s. w., oder eine ähnliche Gruppe; sie möchten gleiches Atomvolum haben. Das des Kaliums ist 566,39; das specifische Gewicht des Ammoniums hieraus berechnet, wäre 0,40. Hiermit würde sich das Aufschwellen des Quecksilbers bei der Bildung des Ammoniumamalgams einigermafsen erklären: nehmen 10 Gewichtstheile Quecksilber, 1 Theil Ammonium auf, so würde das specifische Gewicht des Amalgams (keine Modification der Dichtigkeit vorausgesetzt) = 3,4 seyn; das Volum des Quecksilbers müfste auf das 4,4fache anschwellen.

Chlor, Jod, Brom, Fluor bilden eine Gruppe von Körpern, welche in ihrem ganzen Verhalten sich äufserst nahe kommen; das Cyan schliefst sich ihnen an. Die Atomvolume dieser Körper sind gleich:

Digitized by Google

Cl	1,33	Faraday	221,33	166,42
J	4,948	Gay-Lussac	789,15	159,49
Br	2,99	Löwig	489,15	163,60

Diese Zahlen kommen einander so nahe, dafs an der Gleichheit nicht zu zweifeln ist; für die richtigste Zahl halte ich die aus dem specifischen Gewichte des Jods resultirende, da die Dichtigkeit eines festen Körpers nicht so bedeutend durch die Temperatur (auf deren Verschiedenheit bei den Beobachtungen hier keine Rücksicht genommen ist) afficirt wird. Denken wir uns das obige, bei 17° gefundene, specifische Gewicht des Jods für 0° noch gültig, so wäre, aus dem Atomvolum des Jods das specifische Gewicht des Broms abgeleitet, dieses bei dieser Temperatur = 3,067; bei 20° ist es 2,99; seine Ausdehnung durch die Wärme wäre also noch nicht halb so grofs, als die des Alkohols; sie ist aber sicher viel gröfser, und der Punkt, wo uns der Versuch geradezu die Gleichheit der Atomvolume zeigt, liegt also noch viel näher bei mittlerer Temperatur. — Die Untersuchung des specifischen Gewichts des flüssigen Chlors, eines künstlich condensirten Gases, mufs nothwendig grofsen Unsicherheiten unterworfen seyn; die kleine Differenz des daraus sich ergebenden Atomvolums von dem des Jods kann uns nicht wundern.

Das specifische Gewicht des Fluors im nicht expandirten Zustande kann hiernach unmöglich von $\frac{116,90}{159,49} = 0,733$ sehr verschieden seyn.

Das ähnliche Verhalten des Cyans berechtigt uns, diesen Schlufs auch auf es auszudehnen. Sein specifisches Gewicht im flüssigen Zustande ist wahrscheinlich $= \frac{164,96}{159,49}$ = 1,034. Bei der Bestimmung der Dichtigkeit durch den

Digitized by Google

Versuch dieselben Fehlerquellen vorausgesetzt, wie bei der des Chlors (da die Mittel beide flüssig zu erhalten dieselben sind) müfste die Beobachtung $\frac{164,96}{166,42} = 0,98$ ergeben. Die Angabe Faraday's nach seinen Versuchen ist wirklich: 0,9 ungefähr.

Das im Frühern Behandelte führt noch zu einem seltsamen Schlusse: Betrachtet man das darin Enthaltene ausschliefslich, so wird es nämlich wahrscheinlich, dafs das Atomgewicht des Silbers ein anderes ist für das Metall an und für sich, ein andres in seinen Verbindungen; beim Natrium scheint dasselbe statt zu haben. Die jetzt gebräuchlichen (Berzelius'schen) Zahlen wären die in den Verbindungen gültigen; Silberoxyd stände bei Natron, Silber aber nicht bei Natrium, sondern mit der Hälfte seines Atomgewichts in den Verbindungen bei dem Gold; Natrium nicht bei dem Silber, sondern mit dem Doppelten seines Atomgewichts in den Verbindungen bei dem Kalium. Dafs das Atomgewicht des Silbers in seinen meisten Verbindungen so ist, wie es Berzelius annahm, ergiebt sich, die Richtigkeit des Atomgewichts des Natriums in seinen Verbindungen vorausgesetzt, aus dem Isomorphismus und der Gleichheit des Atomvolums dieser Verbindungen, dafs das Atomgewicht des Silbers an und für sich nur halb so grofs ist, zeigt die Bestimmung seiner specifischen Wärme; für das Natrium fehlt noch ein ähnlicher Beweis; wir können uns nur an das im Anfange über sein Atomvolum Geäufserte halten.

Dimorphen Körpern gehören zwei verschiedene Krystallformen zu, mithin wahrscheinlich auch zwei verschiedene

Digitized by Google

Atomvolume, wofür auch das spricht, dafs meistens eine dimorphe Substanz in jeder Form ein besondres specifisches Gewicht hat. In welcher Form ein dimorpher Körper krystallisirt, hängt von der Temperatur ab, bei welcher diefs geschieht; einen Einflufs der Temperatur auf die Gestalt fanden wir schon oben. Die specifischen Gewichte desselben dimorphen Körpers in seinen verschiedenen Formen weichen von einander und von der Dichtigkeit dieses Körpers im amorphen Zustande nur wenig ab; Dimorphismus scheint also dann eintreten zu können, wenn zwei verschiedene Krystallsysteme nahe dasselbe Atomvolum erfordern, wenn die Differenz zwischen dem Atomvolum für das eine und dem für das andre Krystallsystem nur so grofs ist, dafs die Ausdehnung des Körpers durch die Wärme hinreicht, durch Aenderung des Atomvolums ihn aus dem einen Krystallsysteme in das andre überzutragen. Ehe jedoch in dieser Beziehung etwas Bestimmtes geäufsert werden kann, müssen die Relationen zwischen gewissem Atomvolum und gewissem Krystallsysteme bestimmt seyn. Hier nur noch das, dafs in dem Vorhergehenden kein Grund zu liegen scheint, den Dimorphismus als auf Polymerie beruhend zu betrachten.

Ich habe hier die ersten Ergebnisse einer Betrachtungsweise mitgetheilt, welche weiter fortgesetzt, der Chemie sicher nicht ohne Nutzen ist. Das specifische Gewicht, diese bisher bei festen oder flüssigen Körpern für das eigentliche Wesen derselben so gleichgültige, höchstens als empirisches Kennzeichen der Reinheit nützliche Eigenschaft erhält nun wenigstens eine bestimmte Bedeutung, und ich glaube, dafs die Kenntnifs der Dichtigkeit eines Körpers und seiner Zusammensetzung, seines Atomgewichts, hinreicht, einen Schlufs

Digitized by Google

auf seine Krystallform zu ziehen. Der Zusammenhang des specifischen Gewichts mit dem Isomorphismus kann vielleicht dazu dienen, dieser Lehre bestimmte Principien noch hinzuzufügen, und dem Mifsbrauche derselben entgegenzutreten, den Isomorphismus je eines beliebigen Paars Körper durch die verwegensten Kettenschlüsse beweisen zu wollen. Sehr wenig ist nur im Vorstehenden gelöst, im Vergleiche mit der Menge der Fragen, welche alle noch in mehr oder weniger naher Beziehung zu den darin verhandelten Gegenständen stehen, aber ich glaube nicht, dafs bei einer ersten Arbeit über ein solches Thema dieses nur in irgend einer Richtung leicht erschöpft werden könne.

Ueber Elektrolysis secundärer Verbindungen;

von *J. F. Daniell*, Prof. der Chemie in London.

(Im Auszug aus den Philos. Transact. für 1839 u. 1840 vom Verf. mitgetheilt.)

Es ist längst bekannt, dafs wenn eine Salzlösung der Wirkung eines galvanischen Stroms ausgesetzt wird, dafs alsdann beide, das Wasser sowohl als das Salz, in ihre Bestandtheile zerlegt werden; Sauerstoff und die Säure werden an der Zinkode (Zinkpol) ausgeschieden, während Wasserstoffgas und die Basis an der Platinode auftreten.

Der Hauptzweck dieser Untersuchungen ist die Ausmittelung der relativen Verhältnisse dieser Zersetzungen, und ihre Beziehungen zu der Grösse der in Action befindlichen elektrolytischen Kraft, namentlich auch die Erweiterung unsrer Kenntnisse über die Constitution der salzartigen Verbindungen im Allgemeinen.

Digitized by Google

Zu diesem Zwecke hat Daniell folgenden Apparat construirt, den er die *doppelte Scheidewandzelle (double diaphragm cell)* nennt. Er besteht aus zwei Zellen, welche durch zwei Glascylinder mit Hälsen am untern Ende gebildet werden, die auf den Enden einer Uförmig gebogenen, auf einem hölzernen Fufs befestigten, starken Glasröhre aufgepafst werden. Die Enden der Röhre ragen noch etwas in das Innere der Cylinder hinein, deren oberer Theil mit einer gebogenen Röhre zur Aufnahme der Gase versehen ist. Ein starker Platindrath ist in dem obern Theil einer jeden Zelle befestigt; an denselben kann im Innern der Zelle eine Elektrode von Platin oder, wenn es die Umstände erfordern, von einem andern Metall eingeschraubt werden. Die Dräthe endigen aufserhalb in zwei Quecksilberschälchen, durch welche sie nach Belieben mit einer Batterie verbunden werden können. Sollen die Zellen gefüllt werden, so füllt man zuerst die Verbindungsröhre, und verschliefst die beiden Enden derselben sorgfältig mit feinen Stücken von Thierblase, so dafs die Luft vollständig ausgeschlossen ist. Die Cylinder werden dann sorgfältig aufgepafst und mit der Flüssigkeit auf die eingewirkt werden soll, gefüllt. Nach der Operation kann man den Inhalt der Cylinder leicht mit Hülfe eines kleinen Hebers von Glas abziehen. Jeder Cylinder hält ohngefähr 7, die Verbindungsröhre ohngefähr 2 Kubikzoll Flüssigkeit. Während des Experiments betrug die Quantität der Flüssigkeit in jeder Zelle ohngefähr 4,5 Kubikzoll. Die angewandte Kraft war die einer kleinen constanten Batterie, nach Daniell's Construction, von 30 sechs Zoll hohen Zellen, mit Röhren von porösem Töpferthon, und auf die gewöhnliche Weise gefüllt *).

Der Strom dieser Batterie wurde durch den eben be-

*) Phil. trans. 1836. p. 117.

Digitized by Google

schriebenen, mit der zu untersuchenden Salzlösung, etwa *schwefelsaurem Natron*, gefüllten Apparat geleitet. Ein gewöhnliches Voltameter, verdünnte Schwefelsäure enthaltend, wurde ebenfalls in die Kette eingeschaltet, so dafs die in demselben entwickelten gemischten Gase ein genaues Maafs der elektrischen Kraft waren, welche gewirkt hatte. Die in jeder Zelle des obigen Apparats entwickelten Gase, in einem gemeinschaftlichen Behälter gesammelt, waren genau der im Voltameter entwickelten Gasmenge gleich. Zahlreiche Versuche zeigten ferner, wenn man die aus den Zellen abgezogene Flüssigkeit, respective mit Säure oder Alkali, sorgfältig neutralisirte, dafs die Quantität des zersetzten Salzes, wenn auch nicht ganz genau, doch sehr nahe, das Aequivalent der entwickelten Gase war.

Wenn z. B. 11,8 Kubikzoll Sauerstoffgas an der Zinkode und 23,6 Kubikzoll Wasserstoffgas an der Platinode entwickelt wurden, (das Resultat der Zersetzung von 4,5 Gran Wasser) so fand man, durch Neutralisation, dafs die Zelle der Zinkode nahe 20 Gran freie Schwefelsäure, und die Platinode 16 Gran freies Natron enthielt, Zahlen, welche die Aequivalente des zersetzten Wassers sind. Gleichzeitig wurden in dem einfachen Voltameter 35,4 Kubikzoll der gemischten Gase gesammelt; also gerade so viel, als der Zersetzung von 4,5 Gran Wasser entspricht.

Diese Versuche wurden mit *schwefelsaurem Kali*, *phosphorsaurem Natron*, *schwefelsaurem Ammoniak* (was die Analogie der Ammoniaksalze mit den Metallsalzen beweist) und mit *salpetersaurem Kali* mit entsprechenden Resultaten wiederholt. Im letzteren Fall war die Bestimmung des Alkalis unmöglich, wegen der Bildung von Ammoniak an der Platinode, die von der Reaktion des freigewordenen Wasserstoffgases auf die Salpetersäure des Salzes herrührte.

Die *kohlensauren Salze* von Kali, Natron und Ammoniak

Digitized by Google

wurden ebenfalls untersucht, und gaben gleiche Resultate, wie die schwefelsauren und phosphorsauren.

Oxalsaures Ammoniak gab nur freie Kohlensäure an der Zinkode, während Wasserstoff und Ammoniak an der Platinode frei wurden. Der Grund davon ist durch folgende Formel klar:

Oxalsäure. Kohlensäure.

$$(2C + 3O) + O = 2\,(C + 2O)$$

Das Aequivalent Sauerstoff, welches durch die elektrolytische Zersetzung des Wassers frei geworden war, reichte gerade hin, um das durch die Zersetzung des Salzes freigewordene Aequivalent Oxalsäure in zwei Aequivalente Kohlensäure zu verwandeln. Aetherschwefelsaures Kali wurde gleichfalls zerlegt in æquivalenten Verhältnissen, indem die Säure frei an der Zinkode blieb, während der Sauerstoff unverbunden sich entwickelte; Wasserstoff und Kali wurden, wie gewöhnlich, an der Platinode frei.

Aus den vorhergehenden Versuchen ist klar, dafs bei der elektrolytischen Zersetzung einer neutralen, wässerigen Salzauflösnng ein Strom, welcher gerade hinreicht, um ein Aequivalent Sauerstoff und Wasserstoff aus einer Mischung von Schwefelsäure und Wasser auszuscheiden, auch gerade die Kraft besitzt, um ein Aequivalent Sauerstoff und Wasserstoff aus einer Salzlösung zu entwickeln, während gleichzeitig ein Aequivalent Säure und Alkali an den respectiven Elektroden frei werden.

Fernere Versuche zeigten, dafs wenn verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt angewendet wurde, eine Ueberführung von Schwefelsäure nach der Zinkode stattfand. Die Bestimmung des Verhältnisses, in welchem diese Ueberführung stattfindet, führte zu einigen merkwürdigen Resultaten, auf die wir später zurückkommen werden. Um aber jeden Zweifel zu entfernen, welchen man etwa in der Anwendung der

Digitized by Google

verdünnten Schwefelsäure als Maafs der elektrolytischen Kraft finden könnte, wurde das gewöhnliche Voltameter durch eine grüne Glasröhre ersetzt, in deren Boden ein gewogener Platindrath als Platinode eingeschmolzen war. Diese Röhre wurde mit Chlorblei gefüllt, und dasselbe mittelst einer Spirituslampe flüssig erhalten. Die entsprechende Zinkode war durch Graphit gebildet. Nach Beendigung des Versuchs, wurde die Röhre zerbrochen und der Drath mit dem anhängenden Bleiklumpen gewogen; das Resultat zeigte, „dafs derselbe Strom welcher gerade hinreicht, ein Aequivalent Chlorblei, welches ein einfaches Elektrolyt ist, frei von aller Einwirkung eines andern beigemengten Körpers, in seine Elemente zu zersetzen, auch Wasser in seine Elemente zu zerlegen fähig ist, und gleichzeitig auch ein Aequivalent schwefelsaures Natron in seine nächsten Bestandtheile trennt.

Zunächst wurden nun wässrige Lösungen von Chloriden untersucht, weil man von der einfachen Constitution dieser Salze zuerst hoffen konnte, dafs sich einiges Licht über die Natur der Elektrolysis secundär zusammengesetzter Körper verbreiten würde.

Ein gewogenes Plättchen von Zinn wurde zur Zinkode der doppelten Zelle gemacht und dieselbe mit einer gesättigten Lösung von *Chlornatrium* gefüllt. Eine Röhre mit geschmolzenem Chlorblei wurde in die Kette, wie beim vorigen Experiment, eingeschaltet. Keine Gasblase erschien an der Zinnelektrode; und nicht das mindeste Chlor war bemerklich. Das Zinn aber hatte an Gewicht gerade so viel verloren: als dem an der Platinode entwickelten Wasserstoffgas entspricht. Diese Zelle aber enthielt ein Aequivalent freies Natron, während ein Aequivalent Blei in der Voltameterröhre ausgeschieden worden war.

Salzsaures Ammoniak gab ganz ähnliche Resultate, welche bewiesen, dafs es ein Elektrolyt sey, dessen einfaches Anion

Digitized by Google

Chlor ist, dessen zusammengesetztes Kathion aber aus vier Aequivalenten Wasserstoff und einem Aequivalent Stickstoff besteht. Sein electrolytisches Symbol ist demnach $Cl_2 + (N_2 + 4H_2)$ anstatt $(Cl_2 + H_2) + (N_2 + 3H_2)$, was die von Berzelius aufgestellte Hypothese bestätigt, nach welcher Ammonium $(N_2 + 4H_2)$ die metallische Basis der Ammoniaksalze ist.

Bei näherer Betrachtung der Resultate aller dieser Versuche dürfen wir den Fundamentalsatz nicht vergessen, dafs die Kraft, welche wir durch eine bestimmte Wirkung an irgend einem Punkte der Kette gemessen haben, nur eine aequivalente Wirkung an irgend einer andern Stelle des Stroms hervorbringen kann. — Die Summe der Kräfte, welche eine bestimmte Anzahl von Jonen eines zusammengesetzten Elektrolyts verbunden erhält, kann nur der Kraft gleich seyn, welche die Elemente eines einfachen Elektrolyts zusammenhält, welches durch denselben Strom gleichzeitig zersetzt wird.

Bei der elektrolytischen Zerlegung einer Lösung von schwefelsaurem Natron und manchen andern Salzen, scheint es, als ob Wasser in derselben Zeit elektrolysirt würde, in welcher Säure und Alkali in Quantitäten, die dem entwickelten Sauerstoff und Wasserstoff äquivalent sind, an den respectiven Elektroden ausgeschieden werden. Nach dem oben angeführten Princip aber müssen wir schliefsen, dafs nur das schwefelsaure Natron elektrolysirt worden ist, seine Jonen waren aber nicht die Säure und das Alkali des Salzes, sondern ein Anion, zusammengesetzt aus 1 Aequivalent Schwefel und 4 Aequivalent Sauerstoff, und das metallische Kathion *Natrium*. Aus dem ersteren wurde Schwefelsäure durch secundäre Wirkung und Entwickelung von einem Aequivalent Sauerstoff an der Anode, durch das letztere aber, durch

Digitized by Google

secundäre Wirkung des Metalls unter Entwicklung von einem Aequivalent Wasserstoff, Natron gebildet.

Daniell schlägt zur Vermeidung von Umschreibungen vor, wenn man von elektrolytischer Zersetzung spricht, das schon von Faraday als allgemeine Bezeichnung eingeführte Wort *Jon* für denjenigen Körper zu gebrauchen, welcher bei der Zerlegung eines Salzes sich nach der Zinkode begiebt, und ihn speciell durch Vorsetzung des etwas modificirten Namens der Säure zu unterscheiden, wie dieſs nachstehende Beispiele zeigen:

Chemische Formel.		*Elektrische Formel.*
Schwefelsaures Kupferoxyd.		Kupferoxysulphion.
$(S + 3O) + (Cu + O)$	$=$	$(S + 4O) + Cu$
Schwefelsaures Natron.		Natrium-Oxysulphion.
$(S + 3O) + (Na + O)$	$=$	$(S + 4O) + Na$
Salpetersaures Kali.		Kalium-Oxynitrion.
$(N_2 + 5O) + (Ka + O)$	$=$	$(N_2 + 6O) + Ka$
Phosphorsaures Natron.		Natrium-Oxyphosphion.
$(P_2 + 5O) + (Na + O)$	$=$	$(P_2 + 6O) + Na$

Die folgenden Versuche scheinen jeden Zweifel über die Richtigkeit der oben skizzirten Ansicht zu entfernen.

Eine kleine Glasglocke, welche oben offen war, wurde am untern Ende mittelst einer feinen Membrane zugebunden und zur Hälfte mit einer verdünnten Lösung von kaustischem Kali gefüllt; sodann in ein Gefäſs getaucht, welches eine starke Lösung von Kupfervitriol enthielt. Eine mit der letzten Zinkstange einer constanten Batterie von 20 Zellen verbundene Platinelektrode wurde in die Kalilösung getaucht, eine andere hingegen, die mit der ersten Kupferzelle verbunden war, in die Kupfervitriollösung, unmittelbar unter die Membran, welche die beiden Flüssigkeiten trennt. Der Strom wurde sehr gut geleitet, und die Wirkung war sehr energisch. Die in die Kalilösung getauchte Elektrode gab

Digitized by Google

Wasserstoffgas, die in der Kupfervitriollösung hingegen Sauerstoffgas. Eine geringe Quantität Gas entwickelte sich an der obern Fläche der Scheidewand. In ohngefähr 10 Minuten war die untere Fläche der Membrane sehr schön mit metallischem Kupfer überzogen, untermischt mit schwarzem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat von blauer Farbe.

Die Erklärung dieser Erscheinung liegt sehr nahe. Die Experimentirzelle enthielt zwei durch die Membrane getrennte Elektrolyte, durch welche der Strom hindurchgehen mufs. Das schwefelsaure Kupferoxyd ist in sein zusammengesetztes Anion, *Schwefelsäure* + *Sauerstoff*, und in sein einfaches Kathion, *Kupfer*, zerlegt worden. Das Sauerstoffgas des ersteren entweicht an der Zinkode, das Kupfer aber ist auf seinem Weg nach der Platinode an der Grenzfläche des zweiten Elektrolyts aufgehalten, welches für jetzt noch als Wasser betrachtet werden mag, dessen Leitungsvermögen durch das Kali vermehrt ist. Das Metall findet hier keinen Körper, mit dem vereinigt es seinen Weg vollenden könnte; genöthigt stillzustehen, giebt es seine Ladung an den Wasserstoff des zweiten Elektrolyts ab, welches zur Platinode geht und dort entwickelt wird. Das correspondirende Sauerstoffgas wird ebenfalls an der Membrane aufgehalten und giebt seine Ladung dem Anion des Kupfervitriols ab. Kupfer und Sauerstoff, so in der Mitte zusammentreffend, verbinden sich zu dem schwarzen Oxyd, aber wegen der starken Wirkung fehlt es an Zeit, damit sich das Ganze verbände, ein Theil des Kupfers bleibt metallisch, während ein Theil des Sauerstoffs entweicht. Die Präcipitation des blauen Hydrats rührt ohne Zweifel daher, dafs sich kleine Mengen beider Flüssigkeiten mischen.

Salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Bleioxyd, schwefelsaures Palladiumoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, salpe-

Digitized by Google

tersaures Quecksilberoxydul wurden ähnlich behandelt und gaben analoge Resultate.

Schwefelsaure Magnesia wurde einem ähnlichen Prozefs unterworfen, in der Hoffnung, metallisches Magnesium zu erhalten; es wurde jedoch nur Oxyd abgesetzt.

Aus den so eben angeführten Versuchen, namentlich wenn man noch die neueren Untersuchungen über die Constitution organischer Verbindungen in Betracht zieht, ergiebt sich, dafs die von Berzelius aufgestellte Ammonium-Theorie und die Hypothese von Davy, welche im Allgemeinen alle Salze, seyen sie durch Sauerstoffsäuren oder durch Wasserstoffsäuren entstanden, als analog betrachtet, durch das Experiment als fast erwiesen anzunehmen sind.

Die oben auseinandergesetzte Theorie der elektrolytischen Zersetzung, läfst eine einfache Erklärung des Ursprungs des Stroms in der Becquerel'schen Kette zu. Daniell wandte, bei den hierüber angestellten Versuchen, Salpetersäure und eine Lösung von Kali an, welche durch eine Thierblase getrennt waren. In jede Zelle war eine Platinelektrode eingetaucht, und wenn die Kette durch einen Drath geschlossen wurde, so entwickelte sich Sauerstoffgas von der Elektrode in der Lösung des Alkali's, und Wasserstoffgas von der in die Säure eingetauchten. Salpetersaures Kali bildete sich an der Trennungstelle der Säure und des Alkali's.

Salpetersaures Kali ist, elektrisch betrachtet; Kalium-Oxynitrion $(N_2 + 6O) + Ka$, und wässrige Salpetersäure, Wasserstoff-Oxynitrion $(N_2 + 6O) + H_2$; Kali, das Oxyd von Kalium, $Ka + O$. Durch die *lokale* Einwirkung auf einander wird sowohl die Säure als auch das Alkali zersetzt. Das Oxynitrion der ersteren verbindet sich mit dem Metall des letzteren, und Wasser wird durch die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff gebildet. Die Entstehung dieses

Digitized by Google

Wassers bietet durchaus keine Schwierigkeit, wenn man es als ein besonderes secundäres Produkt betrachtet, um so mehr, da das Salz sich nicht chemisch damit verbinden kann. Wenn nun ein Strom gebildet wird, so finden die Zersetzungen und Wiedervereinigungen durch eine Reihe verbundener Theilchen auf dieselbe Weise wie bei jeder andern elektrolytischen Leitung statt; Sauerstoff und Wasserstoff, anstatt sich, wie bei nur lokaler Einwirkung, zu verbinden, werden respective an der Zinkode und der Platinode entbunden. Diefs mag durch das folgende Schema versinnlicht werden:

$$\overset{\frown}{O.Ka.}\ \overset{\frown}{O.Ka.}\ \overset{\frown}{O.Ka.}\ \Big|^{A}_{B}\ (N_2+6\overset{\frown}{O})\overset{\frown}{H_2}\ (N_2+6\overset{\frown}{O})\overset{\frown}{H_2}\ (N_2+6\overset{\frown}{O})\overset{\frown}{H_2}$$

Es bezeichnet hier $\overset{\frown}{O.Ka.}$ und $(N_2+6\overset{\frown}{O})\overset{\frown}{H_2}$ die beiden Elektrolyte, welche sich auf den beiden Seiten der Scheidewand AB vor der Wirkung befinden. Nach der Einwirkung kann es so dargestellt werden:

$$\overset{\frown}{O.Ka.}\ \overset{\frown}{O.Ka.}\ \overset{\frown}{O.Ka.}\ \Big|\ (N_2+6\overset{\frown}{O})H_2\ (N_2+6\overset{\frown}{O})H_2\ (N_2+6\overset{\frown}{O})H_2$$

Die sauren Salze geben Resultate, welche auf den ersten Anblick nicht mit den eben gemachten Auseinandersetzungen übereinzustimmen scheinen; es wurde z. B. eine starke Lösung von krystallisirtem, zweifach schwefelsaurem Kali gemacht und seine neutralisirende Kraft sorgfältig durch ein Alkalimeter bestimmt.

Durch Abdampfen, unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, wurde die Quantität des neutralen schwefelsauren Salzes in einem gegebenen Maafse der Lösung bestimmt. Gleiche Maafstheile der Lösung wurden in jeden Arm der doppelten Zelle gebracht, und so lange ging ein Volta'scher

Digitized by Google

Strom hindurch, bis 70,8 Kubikzoll der gemischten Gase (Aequivalent von 9 Gran Wasser) entwickelt waren. Man fand aber nun, dafs die Zelle der Zinkode 18 Gran Säure gewonnen hatte, während an der Platinode 19 Gran verloren wurden; an Kali hatte die Zinkode 9,9 Gran verloren, die Platinode aber ebensoviel gewonnen. Das Kali, welches der Platinode zugeführt wurde, war also nicht mehr als $\frac{1}{5}$ Aequivalent des an dieser Elektrode entwickelten Wasserstoffgases. Der Zinkode wurde an Säure $\frac{1}{2}$ Aequivalent des an ihr entwickelten Sauerstoffgases zugeführt.

Man wird wohl keinen Anstand nehmen zuzugeben, dafs in diesem Falle der Strom sich zwischen zwei Elektrolyte theilte. Ein Theil wurde durch das neutrale schwefelsaure Kali, der gröfsere Theil aber durch das mit Schwefelsäure vermischte Wasser geleitet, auf die Art wie bei den Lösungen, die wir oben betrachteten. So theilt sich auch ein galvanischer Strom zwischen zwei oder mehreren metallischen Leitern im umgekehrten Verhältnisse des Widerstandes, den sie dem Strom entgegen setzen, und geht nicht blofs den Weg des geringsten Widerstandes. Schon früher wurde von Daniell auf einige Beispiele von *getheilten Strömen* in Flüssigkeiten aufmerksam gemacht*), aber nicht mit der Gewifsheit, ob eine solche Theilung der Ströme zwischen *zwei Elektrolyten in derselben Lösung* schon vorher ausgemittelt worden sey; die Analogie liefs es aber erwarten.

Diese Betrachtungen geben uns die Erklärung einiger scheinbaren Anomalien in der Elektrolysis der verdünnten Schwefelsäure und alkalischer Lösungen an die Hand. Bringt man verdünnte Schwefelsäure in die doppelte Scheidewand-Zelle und läfst einen Strom hindurchgehen, so wandert ein Theil der Säure zur Zinkode; nach zahlreichen Versuchen

*) Philos. Transact. 1837. pag. 119.

Digitized by Google

scheint es, dafs, welches auch die Verdünnung der Säure seyn mag, und ob der Sauerstoff an der Platinzinkode frei auftritt oder bei Anwendung von Kupfer- oder Zinkelektroden absorbirt wird (in welchem Fall natürlich eine dem an der Platinode entwickelten Wasserstoffe aequivalente Quantität Metall aufgelöst wird) — dafs nämlich die Quantität der übergeführten Säure überall nahe dieselbe ist, nämlich $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{5}$ Aequivalent des zersetzten Wassers. Daniell hielt es für möglich, dafs diese geringere Menge der übergeführten Säure von einer mechanischen Zurückführung zu der Platinode herrühren könnte, da in allen Fällen eine (scheinbar mechanische) Ueberführung der Flüssigkeit von der Zinkode zu der Platinode stattfindet und die so fortgeführte Menge in umgekehrtem Verhältnisse zu ihrer leitenden Kraft steht. Wenn indessen dieser Mangel an Säure von einer mechanischen Ursache abhing, so mufste er auch durch mechanische Mittel verhindert werden können. Als aber bei einem Versuche die Zahl der Scheidewände verdoppelt wurde, bemerkte man keine Aenderung in der Quantität der zur Zinkode übergeführten Säure. Mit Phosphorsäure wurden ähnliche Resultate erhalten.

Eine auf ähnliche Weise behandelte Lösung von Kali, Baryt oder Strontian ergab eine Ueberführung des Alkali's in dem Verhältnifs von $\frac{1}{4}$ Aequivalent nach der entgegengesetzten Richtung d. h. zur Platinode.

Diese sonderbaren Resultate erklären sich leicht nach der Annahme, dafs die Lösung eine Mischung zweier Elektrolyten sey, welche, für den Fall von Schwefelsäure und Wasser, Wasserstoff-Oxysulphion $(S + 4O) H_2$ und Wasser, $H_2 O$, sind; der Strom theilt sich in der Art, dafs 3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Wasserstoff-Oxysulphion zersetzt werden.

Digitized by Google

Ueber eine im Palmöl enthaltene fette Säure;

von *E. Fremy.*

(Briefl. Mittheilung an J. L.)

Ich habe, Ihrem Wunsche zu Folge, meine frühere Arbeit über die fetten Körper wieder aufgenommen, und theile Ihnen meine bis jetzt erhaltenen Resultate mit, ohne in die näheren Details einzugehen.

Bei der Verseifung des Palmöls durch Kali, entsteht eine flüssige fette Säure in geringer Menge, die ich noch nicht untersucht habe, und eine andere fette Säure, die, nach dem gewöhnlichen Verfahren gereinigt, folgende Zusammensetzung besitzt:

I. 0,2605 gaben 0,295 Wasser und 0,711 Kohlensäure.
II. 0,2345 „ 0,264 „ „ 0,638 „

	I.		II.
Kohlenstoff	75,1	—	75,1
Wasserstoff	12,5	—	12,4
Sauerstoff	12,4	—	12,5
	100,0	—	100,0.

Erhitzt man diese Säure bis auf 300°, so krystallisirt sie, nach dem Auflösen in Alkohol, nicht mehr in Blättchen, sondern warzenförmig. Die Analyse der so modificirten Säure gab dieselbe Zusammensetzung wie vorher, nämlich:

0,279 gaben 0,314 Wasser und 0,775 Kohlensäure.

Dieſs entspricht:

Kohlenstoff	75,2
Wasserstoff	12,4
Sauerstoff	12,4
	100,0.

Ich habe diese durch Verseifung des Palmöls entstehende

Digitized by Google

Säure *Palmitinsäure*, *acide palmitique*, genannt. Sie ist flüchtig, ohne eine merkliche Zersetzung zu erleiden; es erzeugt sich indessen hierbei etwas Oel, von dem die Säure durch Umkrystallisiren in Alkohol befreit werden kann.

0,256 der destillirten Säure gaben mir 0,293 Wasser und 0,698 Kohlensäure.

Dieſs giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	75,38
Wasserstoff	12,90
Sauerstoff	11,92
	100,00.

Die Zusammensetzung der wasserfreien Palmitinsäure wurde durch die Analyse ihres Silber- und Bleisalzes ausgemittelt.

I. 0,4855 palmitinsaures Bleioxyd gaben 0,155 Bleioxyd = 31,9 pCt.

II. 0,188 Silbersalz gaben 0,060 Oxyd und 0,128 Säure, also 31,9 pCt. Silberoxyd.

III. 0,168 Silbersalz gaben 0,052 Oxyd = 30,9 pCt.
IV. 0,268 „ „ 0,082 „ = 30,5 „
V. 0,394 „ „ 0,124 „ = 31,4 „
VI. 0,2295 „ „ 0,073 „ = 31,8 „
VII. 0,338 „ „ 0,107 „ = 31,6 „

Die Analyse dieser Salze mit Kupferoxyd gab folgende Zahlen:

I. 3985 Silbersalz, worin 0,273 Säure, gaben 0,309 Wasser und 0,771 Kohlensäure.

II. 0,424 Silbersalz, worin 0,291 Säure, gab 0,391 Wasser und 0,823 Kohlensäure.

III. 0,4275 Bleisalz, worin 0,288 Säure, gaben 0,319 Wasser und 0,813 Kohlensäure.

Dieſs giebt für die wasserfreie Säure in 100 Theilen:

Digitized by Google

	Im Silbersalz.		Im Bleisalz.
	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	78,08 —	78,19 —	78,05
Wasserstoff . .	12,55 —	12,62 —	12,29
Sauerstoff . . .	9,37 —	9,19 —	9,66
	100,00 —	100,00 —	100,00.

Ich habe die destillirte Palmitinsäure an Silberoxyd gebunden und das Salz analysirt.

0,319 Salz gaben 0,100 Oxyd = 31,3 pCt.

0,424 Salz, worin 0,291 Säure, gaben 0,331 Wasser und 0,823 Kohlensäure. Dieſs giebt:

Kohlenstoff	78,19
Wasserstoff	12,62
Sauerstoff	9,19
	100,00.

Die *destillirte* Palmitinsäure besitzt also, im freien wie im gebundenen Zustande, dieselbe Zusammensetzung, wie die *nicht destillirte.*

Die Palmitinsäure verbindet sich mit Kali, Natron, Ammoniak und bildet, namentlich mit letzterem, ein Salz, das in kaltem Wasser unlöslich ist; dieses Salz setzt sich ab, selbst wenn die Auflösung stark alkalisch ist. Bei der Analyse gaben:

0,414 Salz 0,475 Wasser und 1,092 Kohlensäure.

Dieſs entspricht:

Kohlenstoff	72,93
Wasserstoff	12,70.

In mehreren Analysen erhielt ich immer 3 pCt. Stickstoff.

Beim Erhitzen der Palmitinsäure mit Schwefelsäure und Alkohol entsteht ein Aether, der bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, gegen 21° schmilzt, in schönen Prismen kry-

Digitized by Google

stallisirt und einen schwach ätherartigen Geruch besitzt. Die Analyse gab, von

I. 0,372 Aether 0,425 Wasser und 1,024 Kohlensäure.
II. 0,358 „ 0,406 „ „ 0,990 „
III. 0,359 „ 0,414 „ „ 0,996 „

Diefs entspricht:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	76,1	76,6	76,6
Wasserstoff . .	12,6	12,5	12,5
Sauerstoff . . .	11,3	10,9	10,9
	100,0	100,0	100,0.

Nach den angeführten Analysen enthält das Palmöl also eine neue Säure, deren Zusammensetzung im wasserhaltigen Zustande durch die Formel: $C_{64}\ H_{124}\ O_6$, $H_4\ O_2$, in den Salzen aber durch $C_{64}\ H_{124}\ O_6$ ausgedrückt wird. Die Rechnung giebt für beide in 100 Theilen:

	Hydrat.	wasserfrei.
Kohlenstoff	75,37	78,08
Wasserstoff	12,40	12,35.

Die Säure ist also zweibasisch, und das Silbersalz enthielte 2 At. Basis und in 100 Theilen 31,6 pCt. Oxyd. Das Ammoniaksalz hätte die Formel: $C_{64}H_{124}O_6, N_2H_8O, H_2O$, und bestände, nach der Rechnung in 100 Theilen, aus:

Kohlenstoff	73,00
Wasserstoff	12,40
Stickstoff	2,60

Die Formel des Aethers, $C_{64}H_{124}O_6, 2C_4H_{10}O$, giebt:

Kohlenstoff	76,4
Wasserstoff	12,4.

In der Kälte wirkt Chlor auf die Palmitinsäure nicht merklich ein, erhöht man aber die Temperatur auf 100°, so bildet sich Salzsäure und die vorher feste Säure wird flüssig, wie Oelsäure. Sie ist in diesem Zustande flüssig wie Oel-

Digitized by Google

säure, krystallisirt nicht, und verbindet sich mit Basen zu nicht krystallisirbaren Salzen. Ich fand, dafs die Säure durch Chlor 1, 2, 3 Aeq. Wasserstoff verliert, die durch ihre Aeq. von Chlor ersetzt werden. Wenn die Säure 8 Aeq. Wasserstoff verloren hat, so scheint die Einwirkung weniger lebhaft zu seyn und hört selbst ganz auf. Ein Produkt, das auf die angeführte Art erhalten war, wurde analysirt und folgende Zusammensetzung gefunden:

0,293 gaben 0,191 Wasser und 0,531 Kohlensäure.

Auf dem gewöhnlichen Wege wurden 34,2 pCt. Chlor gefunden.

Drückt man diese Säure durch die Formel $C_{64} H_{108} Cl_{16} O_6$, $H_4 O_2$ aus, so hätte man:

	gefunden.		Theorie.
Kohlenstoff	50,1	—	49,2
Wasserstoff	7,2	—	7,0
Chlor	34,2	—	35,6

Die Säure ist in diesem Zustande klebrig; es ist demnach klar, dafs sie nicht unmittelbar 16 At. Chlor aufgenommen, und dafs sie intermediäre Verbindungen durchlaufen hat, in welchen sie ganz flüssig war. Die Säure mit 8 Aeq. Chlor erhält man, wenn ein Strom von Chlorgas in die unter Wasser geschmolzene Palmitinsäure geleitet wird; die Absorption des Chlors geht sehr rasch, und hört auf, wenn die Säure Cl_{16} aufgenommen und H_{16} verloren hat.

Die Einwirkung des Chlors ist hiermit noch nicht beendigt, um aber der Säure allen Wasserstoff zu entziehen, mufs man das Sonnenlicht und Wärme zu Hülfe nehmen; man erhält alsdann eine Reihe von chlorhaltigen Produkten, deren Scheidung ganz unmöglich wird. Alle diese Produkte besitzen die Eigenschaften einer Säure, sie lösen sich leicht in Kali und scheinen dieselbe Sättigungscapacität wie die Palmitinsäure zu haben, nur halten die Salze, welche man

Digitized by Google

erhält, gerne Wasser zurück; die Säure ist durch die Base und durch Wasser neutralisirt. Von der Verbindung C_{64} H_{108} Cl_{16} O_6, H_4 O_2 an, werden die Produkte immer fester und nehmen endlich die Beschaffenheit und Durchsichtigkeit eines Harzes an. Ich übergehe hier alle die Analysen, welche zeigen, dafs die Säure gleiche Aequivalente von Chlor gegen Wasserstoff austauscht. Nach fünfzehntägigem Einleiten von Chlor, unter Mitwirkung von Wärme und Sonnenlicht, erhielt ich eine Säure, die 60 pCt. Chlor, aber auch noch Wasserstoff enthielt. Wahrscheinlich läfst sich der Palmitinsäure aller Wasserstoff entziehen.

Ich habe gefunden, dafs das Chlor gegen alle fetten Säuren sich so verhält; es entsteht auf diese Art eine Reihe von fetten Säuren, deren Existenz ich nur andeuten will.

Ich habe ferner die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Palmöl untersucht. Es löst sich zuerst darin auf, und diese Auflösung setzt mit der Zeit eine Säure ab, die mir, nach dem Reinigen, folgende Zusammensetzung gab:

0,3045 gaben 0,342 Wasser und 0,826 Kohlensäure.

Diefs entspricht:

Kohlenstoff	75,00
Wasserstoff	12,46
Sauerstoff	12,54
	100,00.

Durch die Schwefelsäure entsteht also aus dem Palmöl eine Säure, welche dieselbe Zusammensetzung und Eigenschaften besitzt, wie die, welche man durch Kali daraus erhält; sie ist mit einem Worte damit identisch.

Digitized by Google

Untersuchung des Palmöls und der Cacaobutter;

von *J. Stenhouse.*

Palmöl.

Dieses Oel ist in den letzten Jahren, wegen seiner ausgedehnten Anwendung zur Seifenbereitung, ein wichtiger Handelsartikel geworden. Es kommt vorzugsweise von den Afrikanischen Küsten zu uns und wird nach einigen Botanikern von *Cocos butyracea*, nach andern von *Avoira Elais* abgeleitet. Durch Kochen der zerstofsenen Früchte mit Wasser sammelt sich das Oel oben an und kann leicht abgenommen werden. Es hat Butter-Consistenz, eine röthlich-gelbe Farbe und einen angenehmen aromatischen Geruch. Durch längeres Aufbewahren wird es leicht ranzig und wird gleichzeitig weifs, besonders wenn es dem Licht und der Luft ausgesetzt ist. Die mit dem ungebleichten Oele dargestellte Seife ist gelb; man erhält sie aber weifs, wenn das Oel vorher gebleicht wurde. Diefs läfst sich auf verschiedene Art ausführen; man schmilzt entweder das Oel in heifsem Wasser und behandelt es mit Braunstein und Schwefelsäure, oder man erhält es in dünnen Lagen auf eisernen Platten geschmolzen. Es ist auch vorgeschlagen worden, das Oel mittelst Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure zu bleichen, und ganz kürzlich wendete man saures chromsaures Kali und Salzsäure zu demselben Zwecke an.

Zier machte zuerst die, von Pelouze und Boudet bestätigte Beobachtung, dafs das Palmöl stark sauer sey und dafs seine Acidität mit dem Alter des Oeles zunehme. Der Gehalt an freier Säure ist beträchtlich und steigt oft bis nahe zu einem Drittel seines Gewichts. Aus diesem Grunde ist das Palmöl so äufserst leicht verseifbar. Man erhält auch

Digitized by Google

in der That eine ganz gute Seife, wenn man das Oel nur kurze Zeit mit Alkalien kocht. Die mittelst Soda aus Palmöl dargestellte Seife besitzt eine feste Consistenz, einen aromatischen Geruch und giebt ein gutes, angenehmes Waschmittel ab. Zu dem gröfsten Theil der in England fabricirten gewöhnlichen braunen Seife wird kein Talg, sondern blofs ein Gemenge von Palmöl und gewöhnlichem Harz genommen.

Der Schmelzpunkt des von mir untersuchten Palmöls lag bei 37° C.; es schien ziemlich alt zu seyn. Man nahm früher an, dafs das Palmöl Margarinsäure und Oelsäure enthalte; Fremy hat es aber kürzlich einer Untersuchung unterworfen, aus der hervorging, dafs es Oelsäure und eine neue Säure, die *Palmitinsäure*, enthalte. Ich freue mich, die Richtigkeit dieser Beobachtung bestätigen zu können.

Zur Abscheidung und Untersuchung der in dem Palmöl enthaltenen Säuren, verseift man es mit ätzendem Kali oder Natron und zersetzt die Seife mittelst Salzsäure oder Weinsäure. Man löst das so erhaltene Gemenge von Palmitin- und Oelsäure in heifsem Alkohol auf und läfst krystallisiren. Die Krystalle werden zwischen Fliefspapier stark gepreſst und diefs Verfahren acht- bis neunmal wiederholt, bis die Palmitinsäure ganz frei von Oelsäure herauskrystallisirt, welche letztere in den Mutterlaugen aufgelöst bleibt. Vor der Analyse wurde die Palmitinsäure noch einmal verseift und die Seife mit Salzsäure zersetzt. Die Säure schmilzt dann bei 60° C. Die analytischen Resultate sind:

I.	0,3025	gaben	0,827	Kohlensäure	und 0,338	Wasser.
II.	0,3147	„	0,860	„	„ 0,3545	„
III.	0,2950	„	0,8076	„	„ 0,3305	„
IV.	0,2662	„	0,7262	„	„ 0,3007	„

Diefs entspricht in 100 Theilen:

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . .	75,48 —	75,56 —	75,69 —	75,46
Wasserstoff . .	12,41 —	12,51 —	12,48 —	12,51
Sauerstoff . .	12,11 —	11,93 —	11,83 —	11,83
	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00.

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde das durch Fällung einer alkoholischen Auflösung der Sodaseife mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellte Silbersalz untersucht.

I. 0,4992 gaben 0,1456 Silber = 31,31 pCt. Silberoxyd.
II. 0,8204 „ 0,2414 „ = 31,59 „ „
III. 0,6228 „ 0,183 „ = 31,55 „ „
IV. 0,5375 „ 0,1585 „ = 31,43 „ „
V. 0,5385 „ 0,1575 „ = 31,41 „ „

Durch Verbrennung mit Kupferoxyd wurde erhalten, von:

I. 0,3205 Salz 0,621 Kohlenäure und 0,249 Wasser.
II. 0,3305 „ 0,6395 „ „ 0,257 „
III. 0,2885 „ 0,559 „ „ 0,222 „

Diefs entspricht:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	53,57 —	53,50 —	53,58
Wasserstoff	8,63 —	8,64 —	8,54
Sauerstoff	6,35 —	6,41 —	6,43
Silberoxyd	31,45 —	31,45 —	31,45
	100,00 —	100,00 —	100,00.

Die Analysen des Hydrats stimmen am besten mit nachstehender Formel:

		in 100 Theilen.
66 At. Kohlenstoff	5044 —	75,67
128 „ Wasserstoff	824 —	12,33
8 „ Sauerstoff	800 —	12,00
	6668 —	100,00.

Aus der in dem Silbersalze enthaltenen Menge von Silberoxyd, die im Mittel von fünf Bestimmungen 31,45 pCt.

Digitized by Google

beträgt, ergiebt sich aber Fremy's Formel für das Hydrat als die wahrscheinlichere. Diese ist:

			in 100 Theilen.
32 At.	Kohlenstoff	2446 —	75,37
64 „	Wasserstoff	399 —	12,40
4 „	Sauerstoff	400 —	12,23
		3245 —	100,00.

Die Formel $C_{32} H_{62} O_3 + Ag O$ giebt für das Silbersalz folgende Zahlen:

			in 100 Theilen.
32 At.	Kohlenstoff	2446 —	53,35
62 „	Wasserstoff	387 —	8,44
3 „	Sauerstoff	300 —	6,54
1 „	Silberoxyd	1452 —	31,67
		4585 —	100,00.

Die hypothetische Zusammensetzung der wasserfreien Säure ist also:

			in 100 Theilen.
32 At.	Kohlenstoff	2446 —	78,08
62 „	Wasserstoff	387 —	12,35
3 „	Sauerstoff	300 —	9,57
		3133 —	100,00.

Die Zahl 3133 stimmt nun sehr nahe mit dem Mittel der fünf Atomgewichtsbestimmungen des Silbersalzes, welches für die wasserfreie Säure 3165 giebt, überein.

Das Barytsalz wurde auf dem gewöhnlichen Weg durch Fällung einer alkoholischen Auflösung der Natronseife mit Chlorbarium dargestellt.

I. 0,5080 gaben 0,150 kohlens. Baryt = 22,90 pCt. Baryt.

II. 0,4947 „ 0,1462 „ „ = 22,92 „ „

Die Rechnung giebt 23,39 pCt. Baryt.

Als Atomgewicht der wasserfreien Säure erhält man

Digitized by Google

hieraus die Zahl 3221, was nicht wesentlich von der aus dem Silbersalz gefundenen abweicht.

Zur Darstellung des Palmitins, der Verbindung von Palmitinsäure mit Glyceryloxyd, wurde auf folgende Art verfahren: das Palmöl wird zuerst, zur Abscheidung des flüssigeren Antheils, zwischen Leinwand stark gepreſst, der feste Antheil sechs- oder siebenmal mit kochendem Alkohol behandelt, um die darin lösliche Palmitinsäure und Oelsäure zu entfernen; das Palmitin ist in heifsem Weingeist fast unlöslich. Man löst letzteres dann in heifsem Aether und filtrirt, wo die Unreinigkeiten auf dem Filter zurückbleiben. Das Palmitin setzt sich beim Erkalten in ganz kleinen Krystallen ab, die man zwischen Fliefspapier preſst und nochmals in Aether umkrystallisirt. Dieſs wird sechs- bis siebenmal wiederholt, bis jede Spur von Olein entfernt ist. Man erhält es nun im Wasserbade im Schmelzen, so dafs aller Aether ausgetrieben wird. Das reine Palmitin schmilzt bei 48° C. und liefert durch Verseifung Palmitinsäure, welche den gewöhnlichen Schmelzpunkt bei 60° hat. Es ist ganz neutral. Das geschmolzene Palmitin bildet beim Erkalten keine Krystalle, sondern eine halbdurchsichtige, wachsähnliche, jedoch leicht zu Pulver zerreibliche Masse. Es ist fast unlöslich in Weingeist; absoluter Alkohol löst in der Siedhitze etwas davon auf, was beim Erkalten in weifsen Flocken wieder niederfällt. In Aether ist es in jedem Verhältnifs löslich. Es steht, seinen äufseren Eigenschaften wie seinem Verhalten nach, dem Stearin sehr nahe.

Das Palmöl enthält nur wenige Procente Palmitin.

Durch die Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I.	0,3235	gaben	0,896	Kohlens.	u.	0,3485	Wasser.
II.	0,3384	„	0,9397	„	„	0,3744	„
III.	0,3317	„	0,9195	„	„	0,3665	„

Digitized by Google

Dieſs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . .	76,58	76,78	76,65
Wasserstoff . . .	11,99	12,29	12,27
Sauerstoff . . .	11,43	10,93	11,08
	100,00	100,00	100,00.

Es berechnet sich hieraus:

		in 100 Theilen.
35 At. Kohlenstoff	2675	76,73
66 „ Wasserstoff	412	11,80
4 „ Sauerstoff	400	11,47
	3487	100,00

wornach man das Palmitin zusammengesetzt betrachtet kann aus:

1 At. Palmitinsäure . . $= C_{32} H_{62} O_3$
1 „ Glycerin . . . $C_3 H_4 O$
1 At. Palmitin . . . $= C_{35} H_{66} O_4$

Wie man sieht, giebt dieſs für das Glycerin eine von der gewöhnlichen, $C_6 H_{14} O_5$, sehr verschiedene Formel, die indessen einfacher ist und das Glycerin als ein einfaches Oxyd dem Aethyl- und Methyloxyd anreiht. Nach dieser Formel erklärt sich auch die Zersetzung sehr einfach, welche das Glycerin bei seiner Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure erleidet. Es wird dadurch in Ameisensäure und Kohlensäure verwandelt, nämlich:

$$C_3 H_4 O + O_5 = C_2 H_2 O_3 + H_2 O + CO_2.$$

Bei der Destillation lieferte das Palmitin Akrolein, aber keine Fettsäure. Das Palmöl dagegen giebt letztere in reichlicher Menge, wenn es destillirt wird. Daraus geht hervor, dafs die andere, im Palmöl enthaltene Säure Oelsäure ist, welche unter den bekannten fetten Säuren allein Fettsäure liefert.

Pelouze und Boudet fanden, dafs das Palmöl freies

Digitized by Google

Glycerin enthält, das sich durch Behandlung des Oels mit heifsem Wasser und Filtriren daraus gewinnen läfst. Auch ich habe auf diese Art Glycerin daraus dargestellt. Die freien Säuren, von denen es begleitet ist, wurden mit kohlensaurem Natron neutralisirt und das Glycerin mit Alkohol ausgezogen. Es betrug indessen nur sehr wenig. Es liefs sich indessen die Gegenwart von freiem Glycerin leicht voraussehen, da so grofse Quantitäten von freier Palmitin- und Oelsäure in dem Palmöl vorhanden sind.

Das Palmöl enthält ferner geringe Mengen eines bläulichgrünen Farbestoffs. Dieser ist schwerer als das Oel und bildet von dem untern Theile des Kuchens, den man durch Schmelzen von Palmöl in Wasser und Erkaltenlassen erhält, eine dünne Schichte. Ich vermuthete anfangs, dafs die Färbung des Palmöls von kupfernen Gefäfsen, worin es bereitet worden sei, herrühre; ich fand aber bei weiterer Untersuchung, dafs eine mechanisch beigemengte vegetabilische Materie die Ursache derselben ist. Schwefelammonium ist ohne Wirkung darauf; durch ätzende Alkalien wird das Oel farblos; ähnlich wirkten Salzsäure und Salpetersäure. Von Schwefelsäure wird das Oel geschwärzt und scheinbar verkohlt.

Wenn das Palmöl mit kohlensaurem Natron behandelt wird, so löst es sich zum gröfsten Theil zu einem Seifenleim auf; es bleibt beim Aufkochen höchstens 1 pCt. Palmin zurück, welches sich ohne Zweifel bei längerem Sieden ebenfalls verseift. Man hat demnach zur Darstellung der Palmölseife kein kaustisches Natron nöthig; das gewöhnliche, kohlensaure Natron erfüllt denselben Zweck.

Cacaobutter.

Die Cacaobutter wird bekanntlich aus den Früchten von *Theobroma Cacao* gewonnen. Frisch bereitet hat sie gewöhnlich eine schwach gelbe Farbe, welche leicht durch

Digitized by Google

Kochen mit Wasser oder besser noch durch Behandlung mit kochendem Alkohol entfernt werden kann. Der Geschmack der Cacaobutter ist mild und angenehm; der Geruch nach Cacaobohnen rührt von der Gegenwart einer ölartigen Materie her, die man leicht durch ein- oder zweimalige Digestion mit heifsem Alkohol entfernt.

Mit Aetznatron liefert die Cacaobutter eine ausgezeichnet schöne Seife; sie wird indessen keineswegs leicht verseift. Die meisten Chemiker geben den Schmelzpunkt der Cacaobutter bei 50° C. an; ich fand ihn nur bei 30° und Pelouze und Boudet bei 29° C.

Um die Säuren der Cacaobutter einer Untersuchung zu unterwerfen, verseifte ich letztere mit Kali und zersetzte die Seife mit Salzsäure. Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen gemengten Säuren betrug 51° C. Sie wurden in heifsem Weingeist aufgelöst, die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und durch Pressen getrocknet. Diese Auflösungen und Krystallisationen wurden neun- bis zehnmal wiederholt, um die weniger leicht krystallisirbare Säure, die in den alkoholischen Mutterlaugen gelöst blieb, völlig zu entfernen. Die Krystalle besafsen dann einen Schmelzpunkt von 69° C. Die Analyse ergab ferner, dafs sie Talgsäure waren.

I. 0,318 gaben 0,8835 Kohlens. und 0,3622 Wasser
II. 0,2505 „ 0,719 „ „ 0,300 „
III. 0,299 „ 0,832 „ „ 0,347 „

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . .	76,82 —	76,61 —	76,85
Wasserstoff . . .	12,65 —	12,84 —	12,86
Sauerstoff . . .	10,52 —	10,55 —	10,29
	100,00 —	100,00 —	100,00.

Digitized by Google

was für die wasserhaltige Säure zu nachstehender Formel führt:

			in 100 Theilen.
68 At.	Kohlenstoff	5197,6 —	77,04
132 „	Wasserstoff	848,6 —	12,58
7 „	Sauerstoff	700,0 —	10,38
		6746,2 —	100,00.

Zur Ausmittelung des Atomgewichts der Säure wurde der Aether auf dem gewöhnlichen Wege durch Auflösen der Säure in Alkohol und Sättigen mit salzsaurem Gas dargestellt. Der Aether ist halb durchsichtig, krystallinisch, dem weifsen Wachse sehr ähnlich. Nach dem Waschen mit heifsem Wasser, zur Entfernung aller Salzsäure, und Trocknen, wurde er der Analyse unterworfen:

I. 0,2715 gaben 0,7595 Kohlensäure und 0,3155 Wasser
II. 0,240 „ 0,671 „ „ 0,2805 „

Dieſs entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff	77,35	—	77,30
Wasserstoff	12,91	—	12,94
Sauerstoff	9,79	—	9,76
	100,00	—	100,00.

Es entwickelt sich hieraus die Formel $C_{72} H_{144} O_7$, was 1 At. Säure, 1 At. Aether und 1 At. Wasser entspricht; nämlich:

			in 100 Theilen.
72 At.	Kohlenstoff	5503,3 —	77,49
144 „	Wasserstoff	898,5 —	12,62
7 „	Sauerstoff	700,0 —	9,86.
		7101,8 —	100,00.

Zieht man hiervon 1 At. Aether und 1 At. Wasser ab,

Digitized by Google

$$C_{72}\ H_{144}\ O_7$$
$$-C_4\ H_{12}\ O_2$$

so hat man $C_{68}\ H_{132}\ O_5$, also die Formel der wasserfreien Talgsäure:

			in 100 Theilen.
68 At.	Kohlenstoff	5197,7 —	79,70
132 „	Wasserstoff	823,6 —	12,58
5 „	Sauerstoff	500,0 —	10,38
		6512,2 —	100,00.

Durch Destillation von Cacaobutter erhält man keine merkliche Quantität von Fettsäure; unterwirft man aber die unkrystallisirbare Säure, die in dem Alkohol aufgelöst bleibt aus dem die Talgsäure krystallisirte, der Destillation, so erzeugen sich Spuren von Fettsäure. Diefs zeigt, dafs die in der Cacaobutter enthaltene Menge von Oelsäure keineswegs beträchtlich ist.

Ich habe Ursache zu glauben, dafs die Cacaobutter, neben Talg- und Oelsäure, noch eine dritte Säure enthält, deren Schmelzpunkt ohngefähr bei 60° C. liegt; vielleicht ist es Margarinsäure, was durch fernere Untersuchungen noch zu erweisen ist.

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf wasserfreie Camphorsäure;

von *Philipp Walter*.

In der von Hrn. Dumas am 3. Februar 1840 an der Academie des sciences gelesenen, merkwürdigen Abhandlung*) befindet sich eine für viele Chemiker noch dunkle Stelle, die sich auf eine von mir, kurz vor dem Lesen dieser Ab-

*) Annal. Bd. XXXIII. S. 269.

Digitized by Google

handlung gemachte Beobachtung bezieht, die ich Hrn. Dumas mitgetheilt habe. Ich führe diese Stelle hier an *).

„Bis hierher bin ich davon ausgegangen, als wenn das Substitutionsgesetz sich wirklich nur auf die Ersetzung des Wasserstoffs, der die ersten Beispiele davon lieferte, anwenden lasse. Bekanntlich kann man aber in einer organischen Substanz nicht allein den Wasserstoff, sondern auch den Sauerstoff, den Stickstoff ersetzen, wie diefs leicht durch zahlreiche Beispiele zu belegen ist. Man kann ferner mit dem Kohlenstoff wahre Substitutionen vornehmen, was hinreichend darthut, wie künstlich diese Klassification der organischen Substanzen sein würde, welche einzig und allein sich auf die bleibende Anzahl der Aequivalente des Kohlenstoffs in allen Verbindungen derselben Familie stützte.

In einer organischen Verbindung können demnach successiv alle Elemente verdrängt und durch andere ersetzt werden. Die Elemente, welche am leichtesten weggenommen werden, abgesehen von gewissen Bedingungen der Stabilität, die man noch nicht zum Voraus kennt, sind mit den energischsten Verwandtschaften begabt. Defshalb ist der Wasserstoff am leichtesten zu entziehen und zu ersetzen, defshalb ist der Kohlenstoff am widerspenstigsten, denn wir kennen nur wenige Körper, welche auf den Kohlenstoff, nicht aber auf den Wasserstoff einwirken können."

Ich beabsichtigte vor der Publikation meiner Beobachtungen noch eine ausführlichere Untersuchung derselben, um sie einer weitläufigen Arbeit über die Camphorsäure anzureihen; durch Krankheit daran verhindert, sah ich mich aber genöthigt, das sich auf diese Bemerkung beziehende mitzutheilen.

Wirft man fein pulverisirte wasserfreie Camphorsäure

*) Diese Annal. Bd. XXXIII. S. 269.

Digitized by Google

in rauchende, sehr concentrirte Schwefelsäure, die sich in einer Platinschale befindet, so löst sich die Camphorsäure auf; gleichzeitig bemerkt man eine Entwickelung von schwefliger Säure, deren Menge wechselt, je nachdem die Nordhäuser Schwefelsäure mehr oder weniger davon enthält. Wenn man vorsichtig und langsam verfährt, so bleibt die Auflösung farblos; bisweilen färbt sie sich sehr schwach strohgelb. Man fährt mit dem Zusatz der Camphorsäure unter Umrühren fort, bis die Schwefelsäure nichts mehr auflösen will. Die Auflösung enthält alsdann die beiden Säuren unverändert, denn der Zusatz von Wasser reicht schon hin, die Camphorsäure, die in kaltem Wasser wenig löslich ist, abzuscheiden. Erhitzt man aber diese Auflösung im Wasserbade, so tritt eine stürmische, beträchtliche Gasentwickelung ein, so dafs man die Platinschale von Zeit zu Zeit vom Wasserbade entfernen mufs, um ein Uebersteigen zu vermeiden. Das Gas ist farblos, verbrennt mit blauer Flamme, und wurde sogleich als Kohlenoxyd erkannt. Es wird hierbei weder schweflige Säure noch Kohlensäure frei, denn das unter einer Glocke aufgefangene Gas verminderte durch concentrirte Kalilauge sein Volum nicht; beim Entzünden verbrannte es mit der rein blauen Flamme, welche das Kohlenoxyd charakterisirt. Man erhitzt das Ganze so lange im Wasserbad, als sich noch Gas entwickelt. Die Flüssigkeit wird braun und nach beendigter Reaction löst sich alles in kaltem Wasser auf. Man gieſst die saure Flüssigkeit nach und nach in das Wasser, um eine zu starke Erhitzung zu vermeiden; es setzt sich beim Erkalten nichts ab. Die Auflösung ist gewöhnlich blaugrün gefärbt und enthält also Schwefelsäure und veränderte Camphorsäure. Sie wurde mit kohlensaurem Baryt, zuletzt in der Wärme, gesättigt und die schwach gefärbte Flüssigkeit von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Diese Flüssigkeit ist neutral, röthet kaum

Digitized by Google

Lacmuspapier und hinterläfst beim Verdampfen einen reichlichen Rückstand, der durch stärkeres Erhitzen grünlichweifs wird. Er besteht aus schwefelsaurem Baryt und Schwefelbarium. Ich erlangte durch diesen vorläufigen Versuch die Gewifsheit, dafs ich es mit einem organischsauren Barytsalze zu thun habe, das Schwefel unter seinen Elementen enthält. Man mufs die Auflösung des Salzes im leeren Raume über Schwefelsäure verdampfen; auf freiem Feuer oder auch im Wasserbade zersetzt sich immer ein Theil des Salzes, indem Schwefelsäure frei wird.

Das Barytsalz krystallisirt nicht, sondern bildet eine amorphe, bisweilen etwas gelb gefärbte, meist aber farblose Masse; es ist leicht löslich in Wasser und auch in Alkohol; auch aus letzterer Auflösung krystallisirt es nicht.

0,500 des durch Glühen im Platintiegel und Befeuchten mit Schwefelsäure zersetzten Salzes gaben 0,300 schwefelsauren Baryt = 60 pCt.

0,501 von einer andern Bereitung gaben 0,304 = 60,6 pCt. schwefelsauren Baryt.

0,503 von einer dritten Bereitung gaben 0,305 = 60,6 pCt. schwefelsauren Baryt.

Dasselbe Salz wurde, mit seinem zwanzigfachen Gewicht kohlensaurem Natron und Salpeter gemengt, nach und nach in einen glühenden Platintiegel gebracht. Die geschmolzene Masse setzte, mit Wasser behandelt und mit Salpetersäure gesättigt, schwefelsauren Baryt ab, der abfiltrirt wurde. Die klare Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Baryt nur eine so schwache Trübung, dafs die Quantität des Niederschlags nicht gewogen werden konnte.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde das Salz mit Kupferoxyd verbrannt; die Resultate stimmten aber nicht unter sich. Dasselbe Salz gab bald 11, bald 19, bald 20 pCt. Kohlenstoff; der erhaltene Wasserstoff schwankte

Digitized by Google

zwischen 3,6 und 4,0 pCt. Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd zur Verbrennung und Anbringung einer Röhre mit Bleisuperoxyd, zur Absorbtion der sich vielleicht bildenden schwefligen Säure, wurden folgende Resultate erhalten:

0,400 gaben 0,393 Kohlensäure und 0,135 Wasser.
0,403 „ 0,408 „ „ 0,136 „

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff	27,18	—	28,01
Wasserstoff	3,74	—	3,70.

Ich schreibe die Differenz in dem erhaltenen Kohlenstoff einer unvollkommenen Verbrennung zu; mehrere Analysen gaben mir selbst nur 26 pCt.; es ist auch möglich, dafs der Baryt die Kohlensäure zurückhält.

Berechnet man die Zusammensetzung des Salzes hiernach, so erhält man folgende Formel:

9 At.	Kohlenstoff . .	687,9	28,1
14 „	Wasserstoff . .	87,3	3,5
3 „	Sauerstoff . . .	300,0	
1 „	schweflige Säure	401,1	59,9 SO_3, Ba O.
1 „	Baryt	956,0	

Die wasserfreie Camphorsäure hat nach Malaguti und Laurent die Formel $C_{10} H_{14} O_3$. Eine von mir ausgeführte Analyse stimmt vollkommen damit überein. 0,223 gaben nämlich 0,536 Kohlensäure und 0,159 Wasser, also in 100 Theilen:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	66,55	—	10	—	66,36
Wasserstoff	7,91	—	14	—	7,58
Sauerstoff	25,54	—	3	—	26,06.

Ein Blick auf die Formel der wasserfreien Camphorsäure und die des Barytsalzes reicht hin, um die Zersetzung der ersteren durch rauchende Schwefelsäure zu erklären. Man erinnert sich, dafs erst dann eine Reaction eintritt,

Digitized by Google

wenn man beide Säuren im Wasserbade erwärmt; 1 At. Sauerstoff der Schwefelsäure verbindet sich hierbei mit 1 At. Kohlenstoff der Camphorsäure zu Kohlenoxyd, welches entweicht, und an die Stelle des entzogenen Kohlenstoffs tritt 1 At. schweflige Säure, die mit den übrigen Elementen der Camphorsäure eine eigenthümliche Säure bildet. Diese Zersetzung, welche in der organischen Chemie noch ohne Analogie ist, insofern die Substitution sich auf den Kohlenstoff und nicht auf den Wasserstoff erstreckt, bietet aufserdem das Eigenthümliche dar, dafs der Schwefel darin nicht als schweflige Säure, verbunden mit Schwefelsäure, oder als Unterschwefelsäure vorhanden ist, wie diefs gewöhnlich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Materien stattfindet, sondern er bildet nur schweflige Säure. Bei der Substitution des Kohlenstoffs durch schweflige Säure ist die Sättigungscapacität der neu entstandenen Säure dieselbe geblieben, wie die der Camphorsäure, ihre physikalischen Eigenschaften sind aber davon ganz verschieden; sie ist leicht löslich, das Barytsalz der neuen Säure ist in Wasser und selbst in Alkohol löslich, während der camphorsaure Baryt unlöslich ist.

Bleisalz. — Obschon die Analyse des Barytsalzes mit der aufgestellten Formel gut übereinstimmt und das Verhalten der Schwefelsäure gegen wasserfreie Camphorsäure so genügend erklärt, als man nur erwarten kann, so suchte ich doch die Zusammensetzung der Säure durch die Analyse eines andern Salzes zu bestätigen. Ich wählte hierzu das Bleisalz, das man sich gerade so, wie das Barytsalz, darstellt. Man sättigt die wässrige Auflösung beider Säuren mit kohlensaurem Bleioxyd, indem man zuletzt Wärme anwendet. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Bleioxyds hat man eine strohgelbe Flüssigkeit, die, obschon neutral, Lacmus röthet. Durch Verdampfen im leeren Raume über Schwefel-

Digitized by Google

säure erhält man eine gelbe, amorphe Masse, die bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,500 gaben, durch Glühen und Behandeln mit Schwefelsäure und Salpetersäure 0,335 schwefelsaures Bleioxyd = 67,0 pCt.

0,502, von einer anderen Bereitung, gaben 0,331 = 65,9 pCt. schwefelsaures Bleioxyd.

0,503, von einer dritten Bereitung, gaben 0,331 = 65,8 pCt. schwefelsaures Bleioxyd.

Nach dem Glühen einer gewissen Quantität mit dem zwanzigfachen Gewicht eines Gemenges von kohlensaurem und salpetersaurem Natron und Sättigen der in Wasser gelösten Masse mit Salpetersäure, hinterblieb ein Rückstand von schwefelsaurem Bleioxyd. Das Filtrat wurde durch eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd nicht gefällt.

0,400 des Bleisalzes gaben, bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,340 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

0,400 gaben 0,320 Kohlensäure und 0,107 Wasser.

Diefs entspricht also in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff	23,5	—	22,1
Wasserstoff	3,4	—	2,9
Schwefelsaures Bleioxyd	65,9	—	67,0

und führt zu der Formel:

			in 100 Theilen.	
9 At.	Kohlenstoff . .	687,9	23,9	
14 „	Wasserstoff . .	87,3	3,0	
3 „	Sauerstoff . .	300,0		
1 „	schweflige Säure	401,1	} 66,03	SO_3, PbO
1 „	Bleioxyd . . .	1394,5	}	

Die merkwürdige Zersetzung der wasserfreien Camphorsäure durch rauchende Schwefelsäure wird also auch durch die Analyse des Bleisalzes bestätigt. Es ist, wie schon er-

Digitized by Google

wähnt, unkrystallisirbar, leicht löslich in Wasser und auch in Alkohol.

Kalisalz. Ich erhielt dieses Salz durch Zersetzen des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff, und Sättigen der von dem Schwefelblei abfiltrirten und gelinde erwärmten sauren Flüssigkeit mit ätzendem Kali. Nach dem Verdampfen im leeren Raume über Schwefelsäure, bildet es eine krystallinische Masse.

0,503 dieses Salzes gaben, nach dem Glühen in einem Platintiegel mit Schwefelsäure und Salpetersäure, 0,266 schwefelsaures Kali = 52,8 pCt.

0,402 gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,455 Kohlensäure und 0,152 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	31,31
Wasserstoff	4,19
Schwefelsaures Kali	52,80

was mit folgender Formel übereinstimmt:

			in 100 Theilen.	
9 At.	Kohlenstoff	687,9	33,3	
14 „	Wasserstoff	87,3	4,2	
3 „	Sauerstoff	300,0		
1 „	schweflige Säure . . .	401,1	} 52,7	$SO_3, KO.$
1 „	Kali	589,9	}	

Der Kohlenstoff wurde, wie man sieht, etwas zu gering gefunden; wenn man aber annimmt, dafs das Kali als kohlensaures Salz in der Verbrennungsröhre zurückblieb, und die zurückgehaltene Kohlensäure der gefundenen hinzuaddirt, so erhält man 32,66 pCt. Kohlenstoff, wo also die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Kohlenstoffgehalte nur noch 0,7 pCt. beträgt.

Kalksalz. Es wurde durch Sättigen einer Auflösung von reinem Aetzkalk mit der mittelst Schwefelwasserstoff

Digitized by Google

aus dem Bleisalze abgeschiedenen Säure dargestellt. Die Auflösung lieferte durch Verdampfen im leeren Raume über Schwefelsäure ein unkrystallisirbares Salz.

0,502 gaben 0,234 schwefelsauren Kalk = 46,6 pCt.

0,360 gaben, in einem Porcellantiegel mit dem fünfundzwanzigfachen Gewicht von kohlensaurem Bleioxyd und Salpeter geglüht, 0,376 schwefelsaures Bleioxyd = 103,2 pCt.

0,354 gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,442 Kohlensäure und 0,162 Wasser. Der hier zu gering ausgefallene Kohlenstoffgehalt mufs einer unvollständigen Verbrennung zugeschrieben werden.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	34,6
Wasserstoff	5,0
Schwefelsaurer Kalk	46,6
Schwefelsaures Bleioxyd	103,2

was ziemlich gut mit nachstehender Formel stimmt:

				in 100 Theilen.
9 At.	Kohlenstoff . .	687,9	—	37,5
14 „	Wasserstoff . .	87,3	—	4,8
3 „	Sauerstoff . .	300,0	—	„
1 „	schweflige Säure	401,1		103,4 SO_3, PbO
1 „	Kalk	356,0		46,7 SO_3, CaO

Das Salz ist löslich in Wasser und auch, wiewohl schwerer, in Alkohol.

Säure. Durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff oder des Barytsalzes mittelst Schwefelsäure kann man die Säure für sich darstellen. Durch Verdampfen zuerst im Wasserbade, zuletzt im leeren Raume, erhält man sie zwar krystallisirt, aber nie vollkommen trocken; diefs verhinderte mich an einer genaueren Untersuchung derselben, namentlich da auch immer ein Theil sich zersetzte,

Digitized by Google

indem sich, auf Kosten ihrer Elemente, Schwefelsäure bildete. Diese Zersetzung geht selbst beim Verdampfen im leeren Raume, ohne Anwendung von Wärme, vor sich.

(Annal. de chim. et de phys. T. LXXIV. p. 38.)

Ueber die Einwirkung des Chlors auf einige thierische Substanzen;

von *G. J. Mulder.*

(Vom Verf. aus dem Bullet. de Neerl. 1839. p. 397 mitgetheilt.)

I. Einwirkung des Chlors auf Protein.

Die Untersuchungen über das Protein, womit ich mich seit einiger Zeit beschäftige, sind noch lange nicht beendigt. Das Protein ist ohne Zweifel eine der interessantesten Verbindungen, welchen man in der Natur begegnen kann. Es scheint die Grundlage einer grofsen Reihe von eigenthümlichen Körpern des Pflanzen- und Thierreichs zu bilden, und kann als der ursprüngliche Körper betrachtet werden, aus dem zahlreiche andere Materien, in dem organischen Reiche, gebildet werden.

In der gegenwärtigen Abhandlung theile ich das Resultat von Versuchen über das Verhalten des Chlors gegen Protein mit. Dieses Verhalten ist so auffallend, wie das der Gallerte gegen dasselbe Agens. Das Protein wird durch Chlor nicht zersetzt, es verbindet sich aber, ebenso wie die Gallerte, mit chloriger Säure. Die daraus hervorgehende Verbindung kann nur durch die Formel $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12} + Cl_2\ O_3$, oder durch 1 At. Protein und 1 At. chloriger Säure ausgedrückt werden.

Digitized by Google

Zur Ausmittelung des Atomgewichts des Proteins ziehe ich (nach langer Erfahrung über die Unmöglichkeit, das Atomgewicht desselben aus den Verbindungen mit Metalloxyden herzuleiten) die Verbindungen mit Säuren vor, da die Quantität, welche es von letzteren aufnimmt, gröfser ist und die in den Proteinverbindungen an und für sich immer enthaltenen Materien keinen Einflufs darauf ausüben. So findet man in dem schwefelsauren Protein, wenn es noch einen Antheil des freien Schwefels enthält, der sich in dem zu seiner Darstellung verwendeten Albumin oder Fibrin findet, eine so grofse Menge Schwefelsäure, dafs der daraus entstehende Fehler kaum merklich ist, während eine geringe Verunreinigung von Protein-Bleioxyd oder Silberoxyd, welche Salze gewöhnlich phosphorsauren Kalk enthalten, das analytische Resultat so stört, dafs der Schlufs, welchen man daraus ziehen will, ganz zweifelhaft seyn würde, wenn er sich nur allein auf solche Analysen stützt.

Die Verbindung der chlorigen Säure mit Protein gehört ohne Zweifel zu denen, die ein sicheres Resultat versprechen. Durch das Chlor werden der Schwefel, der Phosphor und der phosphorsaure Kalk gänzlich aus den Protein-Verbindungen abgeschieden; das in der Verbindung selbst enthaltene Chlor ist einer genauen Bestimmung fähig. Die neue Verbindung läfst sich leicht auswaschen und besitzt überhaupt alle Eigenschaften, die man von einer bestimmten Verbindung verlangen kann.

Das durch die gegenwärtige Analyse erlangte Resultat scheint auch zu bestätigen, dafs die Proteinschwefelsäure wirklich eine wasserfreie Verbindung, $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12} + SO_3$ ist.

Zur Untersuchung des Verhaltens von Protein gegen Chlor, wählte ich zuerst Eiweifs. Das mit Wasser gemischte

Digitized by Google

und durch Papier filtrirte Eiweifs wurde mit Chlorgas behandelt; es entwickelte sich kein Gas, aber nach einigen Augenblicken bildeten sich weifse Flocken, die mehr und mehr zunahmen. Nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit klar und der Niederschlag setzt sich ab.

Dieser Niederschlag riecht, auf ein Filter gebracht, nach chloriger Säure und läfst sich leicht auswaschen. Die ablaufende Flüssigkeit ist stark sauer. Das Waschen wurde 72 Stunden lang fortgesetzt. Das Wasser reagirte nicht auf blaues Lakmuspapier, wurde aber fortwährend durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, obschon das Waschen noch fortgesetzt wurde, als die Flüssigkeit schon neutral durchlief. Der Silberniederschlag verschwand beim Kochen mit Salpetersäure theilweise.

Es wurde daraus geschlossen, dafs die neue Verbindung in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Der Niederschlag wurde, nach dem Pressen zwischen Fliefspapier, bei 80° getrocknet, wo er sich zusammenzieht und Wasser ausgiebt, ähnlich wie coagulirtes Albumin, gerbsaures Protein u. s. w. Es wird bei dieser Temperatur noch etwas chlorige Säure frei; nachher bleibt die Zusammensetzung constant. Seine Farbe ist weifs, etwas ins Strohgelbe ziehend; er wurde endlich bei 100° getrocknet.

Auf einem Platinblech verbrannt, hinterläfst er keinen Rückstand. Er bläht sich auf, schmilzt und giebt Gase aus; der Geruch bei dieser Verbrennung hat Aehnlichkeit mit dem des Safrans; wegen des Chlorgehalts verbrennt der Niederschlag sehr langsam.

Die analysirte, bei 100° getrocknete Verbindung, war von zwei verschiedenen Bereitungen. Die Analyse wurde mittelst Blei- und Kupferoxyd und chlorsaurem Kali ausgeführt, das in den hinteren Theil der Röhre gelegt war.

Digitized by Google

I. 0,327 gaben 0,574 Kohlensäure und 0,181 Wasser

1,050 in Ammoniak gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt und durch Kochen mit Salpetersäure zersetzt, bis sich kein Gas mehr entwickelte, gaben 0,297 Chlorsilber = 0,12289 chloriger Säure. 0,442 gaben bei 21°,75 und 763mm,8 Bar. 70 C. C. Stickgas vorher und 123 C. C. nachher.

II. 0,200 gaben 0,353 Kohlensäure und 0,113 Wasser.

1,700 gaben 0,459 Chlorsilber = 0,1899 chloriger Säure. Stickgas und Kohlensäure ergaben sich durch die Verbrennung in dem Volumverhältnifs von 9,5 : 77,5 also wie 1 : 8.

Hieraus erhält man:

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff .	48,54	—	48,80	—	40	—	48,76
Wasserstoff .	6,15	—	6,28	—	62	—	6,16
Stickstoff . .	14,08	—	14,13	—	10	—	14,11
Sauerstoff . .	19,53	—	19,62	—	12	—	19,13
Chlorige Säure	11,70	—	11,17	—	1	—	11,84.

Das feuchte Protein wird demnach durch Chlor nicht zersetzt, sondern es verbindet sich, wie sogleich gezeigt wird, mit der durch Wasserzersetzung entstandenen chlorigen Säure.

Es ist diefs ein neues interessantes Beispiel von einer organischen Materie, die den thierischen Körper mit zahlreichen neuen Substanzen versieht, und die der Einwirkung eines mächtigen Agens, wie Chlor, widersteht.

Die Identität des Proteins aus dem Albumin der Eier mit dem des Fibrins und Käsestoffs, welche ich durch frühere Versuche aufser Zweifel gesetzt zu haben glaube, scheint nun durch die Bildung des untersuchten Chlorits vergewissert zu seyn.

Ich löste Käsestoff, auf die früher*) beschriebene Weise

*) Bullet. 1839. p. 9.

Digitized by Google

dargestellt, und gereinigtes Fibrin in Ammoniak auf*). Die filtrirte Auflösung wurde zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks verdampft. Leitet man Chlor durch diese Auflösungen, so bilden sich weifse Flocken, die man abfiltrirt, wäscht und sorgfältig trocknet. Diese besitzen, bei 100° getrocknet, sowohl aus Fibrin wie aus Käsestoff, dieselbe Zusammensetzung wie das chlorigsaure Protein aus Eiern.

I. 0,295, aus Fibrin, gaben 0,530 Kohlensäure und 0,161 Wasser.

0,680 gaben 0,190 Chlorsilber.

0,280, von einer anderen Bereitung, gaben 0,497 Kohlensäure und 0,158 Wasser.

II. 0,470 aus Käsestoff, gaben 0,836 Kohlensäure und 0,270 Wasser.

0,790 gaben 0,234 Chlorsilber.

0,314 gaben 0,558 Kohlensäure und 0,180 Wasser.

	I.		II.	
Kohlenstoff . . .	48,74 —	49,00 —	49,17 —	49,14
Wasserstoff . . .	6,06 —	6,27 —	6,39 —	6,37
Chlorige Säure . .	11,56 —	„ —	12,27 —	„

Die Uebereinstimmung in den Resultaten sowohl wie in den Eigenschaften der Chlorite der verschiedenen Arten von Protein hebt, wie ich hoffe, die letzten Zweifel, die man über die Identität des aus verschiedenen Materien dargestellten Proteins noch hegen könnte.

Ich erwähne hier noch, dafs die beschriebenen chlorigsauren Verbindungen durch Kupferoxyd allein nicht ver-

*) Man darf zu diesem Versuche nur ganz weifses Fibrin anwenden; die geringste Menge von anhängendem Hematin macht das Resultat völlig falsch. Das reine Fibrin erhält man durch Ausziehen des gut gewaschenen Fibrin's durch Alkohol, der etwas Ammoniak enthält. Dieser löst das durch bloſses Waschen sehr schwer zu entfernende Hematin auf.

Digitized by Google

brannt werden können, sondern dafs man ein Gemenge von Blei- und Kupferoxyd und am Ende der Röhre chlorsaures Kali anwenden mufs.

Bevor ich die Eigenschaften der neuen Verbindung, welche wir *Protein-Chlorige Säure (acide chloreux-proteique)* nennen können, anführe, gehe ich zur Untersuchung der Flüssigkeit über, die von dem Niederschlag abfiltrirt wurde, der durch Behandlung von Eiweifs mit Chlor entstand.

Sie ist klar, stark sauer, riecht nach chloriger Säure, enthält aber nur sehr wenig davon. Sättigt man sie mit Ammoniak, so entwickeln sich nur wenig Blasen von Stickgas daraus. Nach der Sättigung und Verdampfen zur Trockne lieferte sie eine sehr beträchtliche Menge Salmiak. Es folgt hieraus, dafs das Wasser, unter Einflufs des Chlors sich zersetzte; das Protein verbindet sich mit der chlorigen Säure und läfst die Salzsäure in der Flüssigkeit.

Aufser dem Salmiak enthält der, nach der Verdampfung des Wassers gebliebene Rückstand, noch die Salze, welche mit dem Protein des Eiweifses, des Käsestoffs oder des Fibrins verbunden waren. Man findet darin auch noch eine geringe Menge eines in kaltem Alkohol unlöslichen, dunkelbraunen Pulvers.

Sättigt man die Flüssigkeit, die man von der proteinchlorigen Säure abfiltrirt hat, mit Kreide und verdampft, so erhält man eine braune Flüssigkeit, die aufser viel Chlorcalcium eine geringe Menge einer braunen, in Alkohol unlöslichen Materie enthält, die aber nur ohngefähr $\frac{1}{50}-\frac{1}{60}$ des Niederschlags beträgt, und ohne Zweifel aus der nicht ganz unlöslichen proteinchlorigen Säure entstanden ist. Sie verhält sich wie Humin.

Man kann also annehmen, dafs durch die Einwirkung des Chlors auf Eiweifs nicht das Protein, sondern das Wasser zersetzt wird; dafs sich Salzsäure und chlorige Säure bil-

Digitized by Google

det, welche letztere sich mit dem Protein in bestimmtem Verhältnisse vereinigt.

Die trockene proteinchlorige Säure ist ein strohgelbes, fett anzufühlendes Pulver, welche letztere Eigenschaft sie mit der Proteinschwefelsäure theilt. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung; setzt man Wasser zu, so scheiden sich weifse Flocken ab, wie bei dem Protein, die Verbindung ist aber nicht fest, wie die Proteinschwefelsäure. Von Salpetersäure wird sie, nach mehrtägiger Berührung bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Verwandlung in Xanthoproteinsäure aufgelöst. Die der auflösenden Wirkung der Salpetersäure widerstehenden Antheile bleiben weifs. Von Salzsäure wird sie in der Kälte nicht in Huminsäure verwandelt, wie das Protein; sie löst sich darin farblos auf.

Die proteinchlorige Säure ist löslich in Barytwasser. Mischt man sie kalt damit, leitet Kohlensäure hindurch, erhitzt dann und filtrirt, so erhält man ein farbloses Filtrat, das nach dem Verdampfen einen Rückstand hinterläfst, der eine organische Materie, Baryt und Chlor, enthält. Die barythaltige Auflösung wird durch salpetersaures Kupferoxyd und Zinkoxyd flockig gefällt, ebenso durch essigsaures Bleioxyd und Alkohol. Ich habe einige dieser Niederschläge untersucht.

Die proteinchlorige Säure ist löslich in Ammoniak, unter Entwickelung von viel Stickgas. Durch Verdampfen der ammoniakalischen Auflösung erhält man einen in heifsem Wasser löslichen Rückstand; Alkohol schlägt aus dieser Auflösung eine neue organische Materie nieder, während Salmiak aufgelöst bleibt. Der entstandene Niederschlag ist in kaltem Wasser löslich und wird daraus erst in der Siedhitze durch Alkohol wieder gefällt. Der so erhaltene flockige Nieder-

Digitized by Google

schlag wurde mit Alkohol ausgewaschen und bei 130° getrocknet. Ich nenne ihn

Oxyprotein.

Es ist ein gelbes Pulver, das man mehrmals mit kochendem Alkohol behandeln mufs, um es von dem beigemengten Ammoniaksalz zu befreien. Es enthält indessen immer eine geringe Menge von Chlor.

Das durch Fällung der ammoniakalischen Auflösung der proteinchlorigen Säure aus Eiweifs, mit Alkohol dargestellte und mit siedendem Alkohol ausgezogene Oxyprotein gab nach dem Trocknen bei 100°.

I. 0,281 gaben 0,006 Chlorsilber, was $\frac{1}{2}$ pCt Chlor entspricht.

0,274 gaben 0,510 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

0,490 gaben 73,5 C. C. Stickgas bei 20° und 757,9m. B. vor dem Versuch und 136,5 C. C. bei 19°,75 und 757,2 nach dem Versuch.

II. 0,517 gaben 0,019 Chlorsilber.

0,273 „ 0,504 Kohlensäure und 0,166 Wasser.

III. 0,406 von einer dritten Bereitung gaben 0,014 Chlorsilber.

0,295 gaben 0,536 Kohlensäure und 0,181 Wasser.

IV. 0,312 von einer vierten Bereitung gaben 0,009 Chlorsilber.

0,329 gaben 0.599 Kohlensäure und 0,190 Wasser.

0,636 gaben 66,5 C. C. Stickgas bei 21°, 75 und 769m vorher und 146 C. C. nachher.

V. 0,108 derselben Substanz aus der chlorigsauren Verbindung des Käsestoffs erhalten, gaben 0,004 Chlorsilber.

0,240 gaben 0,442 Kohlensäure und 0,146 Wasser.

Dieſs entspricht:

	I.	II.	III.	IV.	V.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	51,47	51,06	50,60	50,35	50,76	40	51,45
Wasserstoff	6,60	6,76	6,82	6,42	6,76	64	6,72
Stickstoff	15,37	„	„	14,87	„	10	14,90
Sauerstoff	26,56	„	„	28,36	„	16	26,93

Digitized by Google

Diese mit 5 Körpern von verschiedener Bereitung und mit Protein aus Käsestoff und Eiweifs erhaltenen Resultate lassen sich nur durch die Formel $C_{40} H_{62} N_{10} O_{15} + H_2O$ ausdrücken. Diefs wäre das Hydrat eines aus $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} + O_3$ bestehenden Körpers. Die proteinchlorige Säure giebt also, indem sie ihr Chlor durch das Ammoniak verliert, den Sauerstoff der chlorigen Säure nicht ab, sondern dieser bildet mit dem Protein einen neuen Körper. Die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Resultate rührt von etwas Chlor her, das von dem neuen Körper hartnäckig zurückgehalten wird. Die Menge desselben beträgt indessen nicht so viel, dafs man eine bestimmte Verbindung annehmen könnte, denn sie beträgt gewöhnlich nicht über $\frac{1}{2}$ pCt., sie reicht aber hin um die Differenzen, welche die Formel giebt, hervorzubringen. Ich wage nicht zu entscheiden, in welcher Form diese geringe Menge Chlor darin enthalten ist; wahrscheinlich bildete der mit dem Protein in dem Eiweifs verbundene Phosphor oder Schwefel mit dem Chlor eine neue Verbindung, die mit der proteinchlorigen Säure vereinigt weder durch Ammoniak zersetzbar, noch in Alkohol löslich ist.

Ich gehe nun zur Untersuchung des neuen Körpers, des Oxyproteins über.

Er bildet eine brüchige, leicht zu Pulver zerreibliche Masse, von bernsteingelber Farbe; er ist schwerer als Wasser, löslich darin, fast unlöslich in Alkohol und ganz unlöslich in Aether. Von verdünnter Schwefelsäure wird er in der Siedhitze aufgelöst; starke, siedende Salzsäure löst ihn ebenfalls ohne Färbung auf. Von Salpetersäure wird er unter Gasentwickelung in Xanthoproteinsäure verwandelt. Er ist löslich in Kali, Natron, Ammoniak und Barytwasser; die wässrige Auflösung wird nicht durch Ferrocyankalium gefällt; Schwefelsäure giebt damit einen weifsen Niederschlag, der

Digitized by Google

sich in der Wärme auflöst und beim Erkalten wieder niederfällt; mit Galläpfelaufguſs giebt sie einen starken Niederschlag.

Ebenso werden salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd, Eisenchlorid und essigsaures Kupferoxyd davon gefällt. Den letztern Niederschlag habe ich untersucht.

0,110 bei 120° getrocknet gaben 0,004 Kupferoxyd.

0,418 gaben 0,752 Kohlensäure und 0,243 Wasser.

0,680 gabenbei 11° C. und 752 mm. 90 C. C. Stickgas, vor dem Versuch und 175 C. C. bei 13° C. und 754 mm. nach dem Versuch.

Dieſs entspricht:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . . .	49,75	—	80	—	49,86
Wasserstoff . . .	6,46	—	126	—	6,41
Stickstoff	14,87	—	20	—	14,42
Sauerstoff	25,28	—	31	—	25,27
Kupferoxyd . . .	3,64	—	1	—	4,04.

Es scheint hiernach, daſs die Zusammensetzung des Oxyproteins $= C_{40} H_{60} N_{10} O_{15} + H_2 O$ ist, während die Kupferverbindung aus $C_{40} H_{62} N_{10} O_{15}$, $CuO +$ $C_{40} H_{62} N_{10} O_{15}$, $H_2 O$ besteht.

Chlor-oxyprotein-Verbindungen (Chlor-oxy-protéates).

Die proteinchlorige Säure liefert, in Barytwasser gelöst, durch Kohlensäure von dem überschüssigen Baryt und durch Kochen und Filtriren von dem kohlensauren Baryt befreit, ein Barytsalz von constanter Zusammensetzung. Man erhält es bei Zusatz von Alkohol zu der wässrigen Auflösung, der das neue Salz niederschlägt, während das Chlorbarium aufgelöst bleibt. Das neue Salz wird mit kochendem Alkohol behandelt und bei 130° getrocknet. Ich habe dasselbe zweimal dargestellt und der Analyse unterworfen.

Tröpfelt man essigsaures Kupferoxyd in die wäſsrige Auflösung des Barytsalzes, wie man es vor der Fällung mit Alkohol erhält, so schlagen sich bläuliche Flocken nieder,

Digitized by Google

die man so lange wäscht, bis Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure kein Kupfer und keinen Baryt mehr anzeigen. Das neue blaue Salz wird bei 130° getrocknet.

Mit Eisenchlorid erhielt ich ein drittes Salz. Es ist schwierig, sich eine richtige Vorstellung von der Zusammensetzung dieser Salze zu machen; ich führe hier die analytischen Daten an, ohne eine Formel aufstellen zu wollen.

Barytsalz. I. 0,460 gaben 0,793 Kohlensäure und 0,247 Wasser.

0,357 gaben 0,053 kohlensauren Baryt = 11,51 pCt. Baryt.

II. 0,370 von einer andern Bereitung gaben 0,601 Kohlensäure und 0,188 Wasser.

0,724 gaben 0,050 Chlorsilber = 1,70 pCt. Chlor und 0,131 schwefelsaure Baryt = 11,88 Baryt.

Diefs entspricht:

	I.		II.
Kohlenstoff	46,54	—	44,91
Wasserstoff	5,85	—	5,65
Baryt	11,51	—	11,88
Chlor	„	—	1,70.

Kupfersalz. I. 0,330 gaben 0,584 Kohlensäure und 0,188 Wasser.

0,772 gaben 0,054 Chlorsilber und 0,268 Kupferoxyd.

II. 0,312 gaben 0,556 Kohlensäure und 0,173 Wasser. 0,181 gaben 0,007 Kupferoxyd.

	I.		II.
Kohlenstoff	48,94	—	49,28
Wasserstoff	6,33	—	6,16
Chlor	1,73	—	„
Kupferoxyd	3,48	—	3,87.

Eisenoxydsalz. 0,306 gaben 0,532 Kohlens. u. 0,171 Wasser. 0,435 gaben 0,031 Chlorsilber und 0,103 Eisenoxyd.

Kohlenstoff	48,07
Wasserstoff	6,21
Chlor	1,76
Eisenoxyd	2,37.

Digitized by Google

Alle diese Körper verdienen eine nähere Untersuchung. Die Kenntnifs des Oxyproteins scheint von dem höchsten Werthe zu seyn.

2. *Einwirkung des Chlors auf Hematin.*

M. Engelhart und H. Rose haben vor einigen Jahren *) mehrere interessante Versuche über die Abscheidung des Eisens aus dem Blutfarbestoff mitgetheilt. Diese Versuche konnten zu dieser Zeit wegen der unvollkommenen Kenntnifs des reinen Farbestoffs nicht entscheidend seyn. Die schöne Entdeckung Lecanu's machte die Lösung des Problems leichter.

Leitet man Chlorgas durch ein Gemenge von Hematin und Wasser, so entfärbt sich der Farbstoff augenblicklich und statt der schwärzlich rothen Flocken des Hematins erhält man weifse. Wenn das Hematin rein ist, so ist die Zersetzung nach wenigen Augenblicken vollendet. Die weifsen Flocken werden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Sie bestehen aus einer Verbindung der organischen Elemente des Hematins mit chloriger Säure; die Materie hat ihren ganzen Eisengehalt verloren, das sich durch die gleichzeitig gebildete Salzsäure im Wasser gelöst hat.

Die von den Flocken abfiltrirte, farblose Flüssigkeit giebt beim Verdampfen einen Rückstand, der stark nach Salzsäure riecht und nach dem Trocknen aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Die Quantität des Rückstandes beträgt, im Verhältnifs zu den Flocken, sehr wenig. Er enthält Eisen, als Chlorid, und aufserdem ein wenig einer organischen Materie, welche nichts als einige Antheile der Flocken seyn kann, die in Salzsäure nicht ganz unlöslich sind. Uebrigens beträgt die Menge der aufgelösten Materie kaum $\frac{1}{40}$ der abgeschiedenen Flocken.

*) Berzelius Jahresber. 1827. 225. und 1828. 291.

Digitized by Google

Die bei 100° getrockneten Flocken riechen immer etwas nach chloriger Säure, besonders beim Erhitzen. Nach dem Verbrennen hinterlassen sie keine wägbare Menge von Eisenoxyd.

I. 0,312 bei 140° getrocknet gaben 0,428 Kohlensäure und 0,090 Wasser.

0,179 bei 100° getrocknet gaben 0,212 Chlorsilber *).

II. 0,251 gaben 0,339 Kohlensäure und 0,068 Wasser.

0,161 gaben 0,192 Chlorsilber.

Kohlensäure und Stickgas wurden gefunden im Volumverhältnifs von 221 : 15 = 44 : 3.

Diefs entspricht:

	bei 140°.		bei 100°.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . .	37,93	—	37,34	—	44	—	36,46
Wasserstoff . .	3,20	—	3,01	—	44	—	2,98
Stickstoff . .	„	—	5,89	—	6	—	5,76
Sauerstoff . .	„	—	24,34	—	24	—	26,02
Chlor bei 100°	29,16	—	29,42	—	12	—	28,78

$= C_{44} H_{44} N_6 O_6 + 6 (Cl_2 O_3)$ oder 1 At. der organischen Elemente des Hematins und 6 At. chlorige Säure.

Das Hematin hat hiernach das Eisen abgegeben und sich mit demselben Verhältnifs an chloriger Säure verbunden, welches das trockene Hematin an Chlor absorbirt **). Es geht daraus ferner hervor, dafs das Eisen im Hematin als Metall vorhanden ist, wovon 1 At. durch 12 At. chloriger Säure ersetzt werden kann.

---

*) Um kein Chlor zu verlieren, mufs man folgende Regeln befolgen: Man löst die Materie in Ammoniak, setzt dann salpetersaures Silberoxyd und endlich überschüssige Salpetersäure hinzu; man verdampft nun das Ganze zur Trockene, verjagt alles salpetersaure Ammoniak, behandelt den Rückstand mit starker Salpetersäure, mischt mit Wasser und sammelt das Chlorsilber.

**) Bullet. 1839. p. 76 und Annal. Bd. XXXI. S. 139.

Digitized by Google

Die neue Verbindung ist ein blafsgelbes, leichtes, in Wasser unlösliches und in Alkohol und Aether lösliches Pulver.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit Gasentwickelung und rothbrauner Färbung aufgelöst; in höherer Temperatur wird unter Schwärzung schweflige Säure frei. Von kochender Salzsäure wird die organische Materie nicht zersetzt; es löst sich nur ein Theil davon auf. Hiervon rührt die geringe Menge organischer Materie her, die sich in der salzsauren Flüssigkeit befindet, wenn man Chlor durch ein Gemenge von Hematin und Wasser leitet. Von Salpetersäure wird sie in der Wärme leicht und ohne Färbung aufgelöst. Ammoniak entwickelt daraus sehr viel Stickgas, von der Zersetzung des Ammoniaks durch die chlorige Säure herrührend. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung in Ammoniak löslich. Von Kali und Natron wird sie ebenfalls mit röthlicher Färbung aufgelöst.

3. *Einwirkung des Chlors auf Xanthoprotein.*

Ich habe früher *) einige Versuche über die gelbe Säure von Fourcroy und Vauquelin mitgetheilt und daraus den Schlufs gezogen, dafs sie ein eigenthümlicher, im wasserfreien Zustande nach der Formel C_{34} H_{48} N_8 O_{12} zusammengesetzter Körper sey. Die eigentliche Natur dieses durch Einwirkung von Salpetersäure auf mehrere Proteinverbindungen, wie Fibrin, Albumin, Käsestoff entstehenden Produktes ist noch unbekannt. Es war daher nicht ohne Interesse, diese Säure noch weiter zu untersuchen.

Ich stellte die Säure, wie früher, durch Behandlung von Albumin mit Salpetersäure dar und erwähne hier nur noch, dafs eine lange Behandlung des gewaschenen und getrockneten Produktes mit Wasser und kochendem Alkohol

*) Bullet. 1838 p. 152. und diese Annal. Bd. XXVIII. S. 76.

Digitized by Google

nicht unnöthig ist, wenn man alle Salpetersäure, die sehr hartnäckig anhängt, entfernen will.

Die reine Xanthoproteinsäure wurde in Ammoniak gelöst und die schön rothe Flüssigkeit im Wasserbade, zur Verjagung des freien Ammoniaks, verdampft. Ich theilte die Masse in zwei Theile, deren erster getrocknet, der andere in Wasser wieder aufgelöst und mit Chlorgas behandelt wurde.

Ich führe zugleich die Untersuchung des ersten Produktes an, um meine früheren Resultate fester zu stellen.

Der zur Trockne verdampfte Antheil entwickelt bei 100° Ammoniak. Er verlor die rothe Farbe und wurde orangegelb, wie die Xanthoproteinsäure selbst. Nach dem Trocknen bei 140° gaben:

0,326 — Kohlensäure 0,618 und Wasser 0,198.

0,530 gaben 77 C. C. Stickgas bei 17° und 771,6 mm. vor dem Versuch und 142 C. C. bei 21° und 771,5 mm. nach dem Versuch.

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	52,40	—	34	—	52,83
Wasserstoff	6,75	—	50	—	6,34
Stickstoff	14,37	—	8	—	14,40
Sauerstoff	26,48	—	13	—	26,43

$= C_{34} H_{48} N_8 O_{12} + H_2 O$. — Es entwickelte sich also Ammoniak und es blieb das Hydrat der Säure zurück. Es scheint, dafs das Ammoniak und das andere Atom Wasser, welches die freie Säure enthält, in einem trockenen Luftstrom bei 140° weggehen. Gleichwohl mufs man das Produkt lange trocknen, wenn man alles Ammoniak austreiben will.

Die früher mitgetheilten Angaben finden also durch diese Versuche mit einem andern Produkte ihre Bestätigung. Durch die Untersuchung des Verhaltens von Chlor gegen

Digitized by Google

Xanthoproteinsäure erhält man diese Zusammensetzung ebenfalls, woraus sich ergiebt, dafs sie in der That unter den thierischen Produkten eine entschiedene Stelle einnimmt.

Leitet man Chlorgas in die ammoniakalische Auflösung der gelben Säure, so entfärbt sich die rothe Flüssigkeit und es fallen weifse, etwas gelbliche Flocken nieder, die nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° citrongelb sind. Sie bestehen aus dem Hydrat der gelben Säure und aus chloriger Säure.

I, 0,257 gaben 0,458 Kohlensäure und 0,147 Wasser.
0,325 gaben 0,045 Chlorsilber.

II. 0,243 gaben 0,436 Kohlensäure und 0,136 Wasser.
0,469 gaben 105 C. C. Stickgas bei 19,5° und 771,2 mm. vor dem Versuch und 155 C. C. bei 18,5° nach dem Versuch.
0,270 gaben 0,048 Chlorsilber.

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff .	49,28	—	49,61	—	68	—	49,50
Wasserstoff .	6,36	—	6,22	—	100	—	5,95
Stickstoff . . .	„	—	12,89	—	16	—	12,68
Sauerstoff . .	„	—	23,29	—	26	—	24,79
Chlorige Säure	6,88	—	7,36	—	1	—	7,08

$= 2(C_{34} H_{48} N_8 O_{12} + H_2 O) + Cl_2 O_3$.

Ueber 100° verliert die Verbindung Wasser, unter gleichzeitiger Entwickelung von etwas chloriger Säure.

Das citrongelbe Pulver liefert, in Ammoniak aufgelöst, Stickgas. Verdampft man zur Trockene und löst den Salmiak in Alkohol, so erhält man die gelbe Säure mit allen ihren Eigenschaften wieder.

Digitized by Google

Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungs-Produkt des Indigo;

von *J. Fritzsche.*

Wenn man in eine heifse, höchst concentrirte Lösung von Aetzkali oder Aetznatron gepulverten Indigo einträgt, so wird die blaue Farbe desselben augenblicklich zerstört und man erhält eine Salzmasse von braunrother Farbe; diese enthält nun eine eigenthümliche Säure, mit dem Kali verbunden, deren Untersuchung ich mir für eine spätere Arbeit vorbehalte, während ich hier nur einen Körper beschreiben will, der ein weiteres Zersetzungsprodukt dieser Säure zu seyn scheint. Erhitzt man nämlich jene braune Salzmasse, bei deren Bildung keine flüchtigen Produkte sich entwickeln, in einer Retorte noch weiter, so erhält man unter starkem Aufblähen der Masse bald einen flüchtigen Körper, der sich im Halse der Retorte zu einem ölartigen Körper verdichtet und zugleich mit ammoniakhaltigem Wasser überdestillirt. Diese ölartige Flüssigkeit besitzt eine braune Farbe, giebt aber beim Umdestilliren, wobei ein brauner harzartiger Körper zurückbleibt, ein farbloses Produkt, dessen Menge 18—20 pCt. vom angewendeten Indigo beträgt und welches den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht; ich bezeichne es mit dem Namen *Anilin.*

Das Anilin ist eine Basis, welche mit den Säuren leicht und schön krystallisirbare Salze liefert; es zeichnet sich dadurch aus, dafs es keinen Sauerstoff enthält. In seinem reinsten Zustande bildet das Anilin eine farblose Flüssigkeit von 1,028 spec. Gewicht, welche das Licht stark bricht und einen starken aromatischen, aber unangenehmen Geruch hat; in Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen mischbar. Dem Einflusse der

Digitized by Google

atmosphärischen Luft ausgesetzt, nimmt das Anilin bald eine gelbe Farbe an, welche mit der Zeit in eine braune übergeht, wobei derselbe harzartige Körper gebildet wird, durch welchen man es bei der Darstellung verunreinigt erhält; man mufs es daher vor der atmosphärischen Luft geschützt aufbewahren und auch bei der Destillation ihre Einwirkung durch rasches Destilliren zu vermindern suchen. Das Anilin kann ein wenig Wasser auflösen, von dem man es durch Destillation befreien kann, wenn man, nachdem ohngefähr ein Drittel übergegangen ist, die Vorlage durch eine neue ersetzt, in welche nun wasserfreies Anilin überdestillirt. Es siedet bei + 228° C.

Das Anilin löst bei der Siedhitze Schwefel in grofser Menge auf und setzt denselben beim Erkalten wieder in Krystallen ab. Jod wird davon in grofser Menge unter starker Wärmeentwickelung aufgelöst und diese Auflösung erstarrt zu einer krystallinischen Salzmasse, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Salpetersäure verwandelt das Anilin unter gewissen Umständen in einen blauen oder grünen Körper, welcher jedoch kein Indigo zu seyn scheint; ich erhielt diesen farbigen Körper bis jetzt nur vorübergehend und in kleiner Menge, weil er von der Salpetersäure bald weitere Zersetzungen erleidet, und es ist mir noch nicht gelungen, seine Bildung stets willkührlich hervorzurufen. Chromsäure bringt in der Auflösung der Anilinsalze einen Niederschlag hervor, welcher ebenfalls bald eine dunkelgrüne, bald eine schwarzblaue Farbe besitzt, und die Chromsäure ist, da dieser Niederschlag jederzeit und sogar in ziemlich verdünnten Auflösungen erscheint, ein gutes Reagens für das Anilin; der Niederschlag hinterläfst jedoch, selbst aus sauren Auflösungen erhalten, nach dem Verbrennen eine bedeutende Menge von Chromoxyd.

Digitized by Google

Uebermangansaures Kali und Anilinsalze zersetzen sich gegenseitig unter Abscheidung eines braunen Manganoxyds; alle diese angeführten Zersetzungen habe ich aber noch nicht genauer studiren können und werde daher erst in einer späteren Abhandlung darauf zurückkommen.

Die Analyse des Anilins gab folgende Resultate;

I. 0,541 gaben 1,531 Kohlensäure und 0,367 Wasser.
II. 0,333 „ 0,940 „ „ 0,228 „
III. 0,466 „ 1,320 „ „ 0,314 „

Zur Analyse I. wurde Anilin verwendet, welches durch blofse Destillation gereinigt war; zu II. war dasselbe über Natrium destillirt; und zu III. war es aus dem salpetersauren Salze durch Kali ausgeschieden und dann ebenfalls über Natrium destillirt worden.

Der Stickstoff wurde seiner ganzen Masse nach durch Verbrennung mit Kupferoxyd in einem Strome reiner Kohlensäure gasförmig bestimmt; es gaben:

I. 0,285 Anilin 33 C. C. Stickstoff
II. 0,303 „ 35,8 C. C. „

Diese Zahlen entsprechen in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	78,25 —	78,05 —	78,32
Wasserstoff . .	7,54 —	7,60 —	7,48
Stickstoff . . .	14,68 —	14,98	
	100,47 —	100,63.	

Hieraus ergiebt sich, im Einklang mit der Analyse des oxalsauren und salzsauren Anilins die Formel $C_{12}\ N_2\ H_{14}$, deren berechnete Zahlen mit dem Mittel der gefunden hinreichend übereinstimmt.

	gefunden.	At.	berechn.
Kohlenstoff . .	78,21 —	12 —	77,63
Wasserstoff . .	7,54 —	14 —	7,40
Stickstoff . .	14,83 —	2 —	14,97
	100,58		100,00.

Das Atomgewicht des Anilins ist 1181,6.

Digitized by Google

Anilinsalze.

Das Anilin verbindet sich mit Sauerstoffsäuren unter gleichzeitiger Aufnahme eines Atoms Wasser; mit den Wasserstoffsäuren hingegen bildet es wasserfreie Salze und verhält sich in dieser Beziehung dem Ammoniak analog, von welchem es aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird. Ich habe bis jetzt krystallisirte Verbindungen desselben mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure und Salzsäure dargestellt, welche ich später ausführlicher zu beschreiben gedenke, während ich jetzt nur die für die Kenntnifs der Zusammensetzung des Anilins nöthigen Untersuchungen anführen will.

Oxalsaures Anilin. Man erhält es, wenn man weingeistige Lösungen von Anilin und Oxalsäure zusammenmischt, als ein weifses Pulver, welches man mit Weingeist auswäscht und dann in heifsem Wasser löst, aus welchem es nach dem Erkalten in schönen mehrere Linien langen Krystallen anschiefst. Bei der Analyse derselben erhielt ich:

I. von 0,395 Gr. 0,883 Kohlensäure und 0,204 Wasser.
II. „ 0,364 „ 0,810 „ „ 0,190 „

Es gaben ferner 0,360 Grm. 22 Cub. Cent. Stickgas bei 0° und 0,76m. B. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung, wo für die Berechnung die Formel $C_{12}\ N_2\ H_{14}$, $C_2\ O_3 + H_2\ O$ zu Grund gelegt ist.

	gefunden.		berechnet.
	I.	II.	
Kohlenstoff . . .	61,81	61,53	61,25
Wasserstoff . . .	5,74	5,80	5,71
Stickstoff	10,21	„	10,14
Sauerstoff	„	„	22,90
			100,00.

Bei Untersuchung dieses Salzes auf seinen Gehalt an

Digitized by Google

Oxalsäure durch Fällen mit Chlorcalcium und Bestimmung der oxalsauren Kalkerde wurde erhalten:

I. von 0,201 bei 100° getrockneten Salzes 0,041 reine Kalkerde = 25,87 pCt. Oxalsäure.

II. von 0,731 desselben Salzes 0,152 Kalkerde = 26,10 pCt. Oxalsäure.

Nach obiger Formel sollte das Salz

67,64 Anilin, 25,92 Oxalsäure und 6,44 Wasser

enthalten.

Salzsaures Anilin. Man erhält es durch unmittelbares Zusammenbringen von Anilin mit Salzsäure und Umkrystallisiren des in Wasser leicht löslichen Salzes.

0,632 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,344 Wasser, welche 6,05 pCt. Wasserstoff entsprechen. Nach der Formel $C_{12} N_2 H_{14} + Cl_2 H_2$ soll es aber 6,09 Wasserstoff enthalten; es stimmen also Formel und Analyse überein.

Es gaben ferner 0,672 Gr. salzsaures Anilin 0,741 Chlorsilber, welche 0,187 = 27,97 pCt. Salzsäure entsprachen; auch dieses Resultat bestätigt die Richtigkeit der Formel, nach welcher das Sals aus 72,19 Anilin und 27,81 Salzsäure besteht.

Bemerkung zu vorstehender Notiz.

In einer Nachschrift zu obiger Notiz von Fritzsche (Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX. S. 457) hat Herr Professor Erdmann, durch eine Nebeneinanderstellung der Eigenschaften des von Unverdorben vor 14 Jahren entdeckten *Krystallins*, es wahrscheinlich gemacht, dafs das Anilin von Fritzsche höchst wahrscheinlich der nämliche Körper mit

Digitized by Google

einem neuen Namen ist, was vergleichende Versuche sehr bald entscheiden werden.

Bei dieser Gelegenheit macht Herr Prof. Erdmann darauf aufmerksam, wie werthvoll es gewesen wäre, wenn Herr Fritzsche das Krystallin oder Anilin zum Gegenstande einer wissenschaftlichen Frage gemacht haben würde. Die Kenntnifs der Bedingungen der Bildung, die Nachweisung des Körpers aus dem er, unter den vielen Bestandtheilen des Indigo's, entsteht, sind wahrlich unendlich interessanter, sie sind für unsere Kenntnisse bei weitem werthvoller, als die Beschreibung der Eigenschaften und Zusammensetzung eines neuen Dinges, dessen Existenz so lange völlig gleichgültig ist, als es geistig nicht verknüpft ist mit der Wissenschaft.

Herr Prof. Erdmann, welcher in seiner wichtigen Arbeit über die Zersetzungsprodukte des Indigo's durch Chlor, die aufserordentlichen Schwierigkeiten, die sich Untersuchungen dieser Art entgegenstellen, zur Genüge kennen gelernt hat, darf sich über das Verfahren des Herrn Fritzsche nicht wundern. Herr Fritzsche ist einer von denen, welche Bergbau auf den Raub treiben; wenn er in Erfahrung bringt, dafs irgend ein Chemiker in einer Untersuchung begriffen ist, die ihm werthvolle Resultate verspricht, so übernimmt er es, nicht ihm zu helfen oder Dienste zu leisten oder die Last mit tragen zu helfen, sondern, den Corsaren gleich, versucht er, ihn nach einer ganz besondern Richtung hin zu erleichtern. So erinnere ich mich z. B., dafs Herr Dumas in einer Sitzung der Academie in Paris im Februar die Entdeckung und Zusammensetzung des Alloxantins, als eines Produktes der Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure mittheilte, und dafs im März Herr Fritzsche in Petersburg eine Abhandlung über

Digitized by Google

denselben Körper, dem er den Namen *Uroxin* gab, vortrug. Ich will zwar nicht glauben, dafs Herr Fritzsche Kenntnifs von der Entdeckung hatte, allein er wufste mit positiver Gewifsheit, dafs eine umfassende Arbeit über die Zersetzungsprodukte der Harnsäure, deren erster Theil erschienen war, sich im Drucke befand.

J. L.

Chemische Untersuchung des Guarana; von *Berthemot* und *Dechastelus*.

Das Guarana ist ein von den Brasilianern sehr geschätztes Heilmittel, von welchem sie häufig gegen Ruhr, Urinverhaltung u. s. w. Gebrauch machen.

Gewöhnlich kommt es in cylindrischen, ohngefähr 600 Gran schweren Stücken vor, von röthlich-brauner Farbe, es ist sehr hart und sieht im Innern wie marmorirt aus. Es wurde zuerst für ein aus irgend einem Baume ausfliefsendes Gummiharz gehalten, bis Th. Martius, der im Jahr 1826 sich mit seiner Untersuchung beschäftigte, zeigte, dafs das Guarana weder ein gemischtes Produkt, noch ein Gummiharz, sondern ein aus den Früchten eines Baums, der *Paullinia sorbilis Mart.*, zubereiteter Teig sey.

Bei der chemischen Untersuchung fand Martius darin eine krystallisirbare Materie, welche er *Guaranin* nannte; er hielt sie zuerst für eine Salzbase, womit indessen ihre Eigenschaften nicht übereinkommen; Trommsdorff hielt es für eine dem Caryophyllin nahestehende Substanz.

Wir haben eine hinreichende Quantität des Guaranins aus dem Guarana dargestellt, um seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung genauer zu erforschen und zugleich

Digitized by Google

auch auszumitteln, ob und in welchem Zustande es darin präexistire.

Das Guaranin ist in dem Guarana mit Gerbstoff verbunden und läfst sich daraus, wie wir gefunden haben, am einfachsten und besten nach dem folgenden Verfahren darstellen:

Man erschöpft das gepulverte Guarana mit kochendem Alkohol so lange, als dieser noch etwas daraus aufnimmt, und setzt darauf Kalkmilch oder auch Bleioxydhydrat zu, wodurch, unter Entfärbung der Flüssigkeiten, unlösliche Verbindungen der Gerbsäure mit Kalk oder Bleioxyd gefällt werden, während die mit der Gerbsäure verbunden gewesene Substanz aufgelöst bleibt. Man gieſst die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab, wascht letzteren noch ein- oder zweimal mit kochendem Alkohol, filtrirt und destillirt den Weingeist im Wasserbade ganz ab. Der Rückstand, dem man etwas Wasser zugesetzt hat, wird zur Abscheidung eines grünlichen, fetten, von dem Alkohol gelösten Oele, filtrirt und zur Krystallisation verdampft. Die Krystalle, welche man zuerst erhält, sind gefärbt; sie werden aber durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle glänzend weifs und bilden lange, sehr leichte seidenartige Nadeln. Die Mutterlauge liefert noch mehr davon.

Die so dargestellte Materie ist ganz dieselbe, wie die durch Sublimation gewonnene.

Aus allen ihren Eigenschaften ergiebt sich nun, dafs diese Materie in der That nichts anderes ist, als Caffein; sie besitzt dasselbe Ansehen, dieselbe Krystallisation, denselben Geschmack, dieselbe Löslichkeit und Zusammensetzung. Die im Laboratorium des Hrn. Pelouze ausgeführte Analyse gab uns folgende Resultate:

Durch Verbrennung des Guaranins mit chromsaurem Bleioxyd erhielten wir ein Gasgemenge, in welchem das Volum des Stickstoffs zu dem der Kohlensäure sich verhielt,

Digitized by Google

wie 1 : 4. 0,100 gaben durch Verbrennung mit Kupferoxyd eine 49,62 pCt. Kohlenstoff entprechende Quantität Kohlensäure und 5,57 pCt. Wasserstoff, welche Zahlen mit der Zusammensetzung des Caffeins ganz übereinstimmen.

Das Caffein kommt nun merkwürdigerweise in Pflanzen von 3 verschiedenen Familien vor, nämlich in den Rubiaceen, Theaceen und Sapindaceen, es ist also nicht auf eine Familie, auf ein Genus beschränkt, sondern gehört zu den ziemlich allgemein vorkommenden Pflanzenstoffen.

Indem wir das Guaranin aus der Reihe der eigenthümlichen Pflanzenstoffe streichen, nehmen wir der Arbeit des Hrn. Martius nichts an ihrem Verdienste, sondern vereinfachen nur die Wissenschaft durch die Vereinigung zweier identischer Stoffe.

Die Resultate unserer Arbeit sind:

Die Saamen der Paullinia, aus welchen das Guarana besteht, enthalten, aufser dem Marke, dem Gummi und der Stärke, eine grünliche, fette, ölartige Materie, Gerbsäure, welche Eisensalze grün färbt, und eine krystallinische Substanz. Die Gerbsäure ist in den Saamen mit der letzteren Substanz verbunden und diese Verbindung läfst sich im krystallisirten Zustande direkt daraus darstellen, wenn man die wässrigen Aufgüsse oder die wässrigen und ätherischen Auflösungen der weingeistigen oder ätherischen Extrakte sich selbst überläfst.

Das Guarana enthält eine in Wasser und Aether unlösliche Materie, welche kein Harz, wohl aber eine Verbindung der krystallinischen Substanz mit Gerbstoff ist, die man reproduciren kann und die sich auf Kosten des krystallisirbaren Salzes bildet, wenn man seine wässrigen Auflösungen verdampft oder die Früchte der Paullinia, wie bei der Bereitung des Guarana, der Luft, Feuchtigkeit und Wärme aussetzt.

Digitized by Google

Der Alkohol ist das einzige Lösungsmittel, welches dem Guarana alle seine salzartigen Verbindungen entzieht, welche leicht daraus abzuscheiden sind, wenn man sie mit Kalk oder Bleioxydhydrat behandelt.

Die mit dem Namen *Guaranin* bezeichnete krystallinische Materie ist endlich nichts anderes, als Caffein und kommt in den Früchten der Paullinia reichlicher, als in einer der anderen Pflanzen vor, worin man sie bis jetzt aufgefunden hat.

(Journ. de pharm. T. XXVI. p. 516.)

Ueber die Zusammensetzung des Guaranins; von *Dr. Theod. Martius* *).

Um zu erfahren, welchen Pflanzenbildungstheilen sich das Guaranin seiner Zusammensetzung nach, zunächst anschliefst, wurden die folgenden Versuche angestellt, aus welchen hervorgeht, dafs es mit dem Caffein isomer ist,

*) Die in dem Obigen mitgetheilten Analysen des Guaranins sind von Hrn. Prof. Martius schon im Juni 1837 angestellt worden und ihre Bekanntmachung nur deſshalb verschoben, weil er sie einer ausführlicheren Arbeit einverleiben wollte. Gleichzeitig mit Hrn. Prof. Martius unterwarf auch Hr. C. Jobst aus Stuttgardt in dem chemischen Laboratorium in Gieſsen eine ihm von ersterem zu diesem Zweck übersandte Probe Guaranin der Analyse und mit gleichem Resultat. Er erhielt Kohlensäure und Stickgas in dem Verhältniſs von 4 C. zu 2 N, und in 2 Analysen:

Kohlenstoff	49,926	—	50,595
Wasserstoff	5,197	—	5,272.

Wir ersehen hieraus, dafs die Identität des Guaranins mit dem Caffein Hrn. Martius schon mehrere Jahre früher bekannt war, als den Hrn. Berthemot und Dechastelus.

Die Red.

Digitized by Google

und daher zu den indifferenten stickstoffhaltigen organischen Stoffen gehört. Seine charakteristischen Eigenschaften sind bekannt.

Trommsdorff hat schon angeführt, dafs das Guaranin Krystallwasser enthält, aber dessen Menge nicht bestimmt.

I. 1,592 krystallisirtes Guaranin verloren bei 100° C. 0,129 Wasser.

II. 0,607 verloren 0,050 Wasser.

In Gestalt eines feinen Schnee's (vermittelst einer kleinen Porzellanschale und eines gröfsern Glastrichters) sublimirtes Guaranin wurde in dem Liebig'schen Apparat mit Kupferoxyd verbrannt, und vorher zur Entfernung aller Feuchtigkeit die Luftpumpe angewendet.

I. 0,498 Guaranin lieferten 0,891 Kohlensäure und 0,227 Wasser.

II. 0,429 Guaranin gaben 0,774 Kohlensäure und 0,199 Wasser. Dieses entspricht in Prozenten:

Kohlenstoff	49,471	— 49,887
Wasserstoff	5,135	— 5,144.

Krystallisirtes Guaranin lieferte als Mittel von vier gut übereinstimmenden Analysen Kohlenstoff 50,372, Wasserstoff 5,385.

Der Stickstoffgehalt wurde ebenfalls durch Verbrennen mit Kupferoxyd in dem von Liebig angegebenen Apparate unter den bekannten Vorsichtsmafsregeln bestimmt.

I. 0,250 Grm. Guaranin lieferten bei 22° C. und 325,'''8 Barometerstand 68 Cub. Cent. Stickgas, welches auf 0° und 0,760 Meter Barometerstand reduzirt, 59,0956 C. C. beträgt, entsprechend 0,07337 Grm. Stickstoff.

II. 0,250 Grm. Guaranin lieferten bei 21°,5 C. und 328''',4 Barometerstand 66,57 C. C. Stickgas, welches nach der Reduction 58,5637 C. C. giebt, entsprechend 0,07271 Grm. Stickstoff.

Digitized by Google

III. 0,250 Grm. Guaranin gaben bei 21°,5 C. und 327,"'2 Barometer 67 C. C. Stickgas; giebt nach der Reduction 58,6153 C. C. Gas, welche 0,072774 Grm. Stickstoff entsprechen.

	I.	II.	III.
Es lieferten also 100 Guaranin	29,348	29,084	29,109

im Mittel 29,180 Stickstoff.

Nimmt man nun auch das Mittel von den zwei vorhergehenden Analysen, so erhält man für 100 Theile Guaranin:

Kohlenstoff	49,679
Wasserstoff	5,139
Stickstoff	29,180
Sauerstoff	16,002
	100,000.

Dieselben Zahlen, wie sie für Caffein gefunden worden sind.

Nach der theoretischen Zusammensetzung:

8 At.	Kohlenstoff . . .	611,48 —	49,7975
10 „	Wasserstoff . . .	62,39 —	5,0814
4 „	Stickstoff	354,08 —	28,8340
2 „	Sauerstoff	200,00 —	16,2871
		1227,95 —	100,000

müfsten 0,100 Grm. Guaranin 90,920 C. C. Kohlensäure
23,224 C. C. Stickgas
114,144 C. C. Gas liefern.

Bei einem Versuch wurden aus 0,121 Grm. Guaranin bei 12°,5 C. und 328"',7 Barometer 143,5 C. C. *trockenes* Gas erhalten, welches auf 0° und den Normalbarometerstand reducirt für 0,100 Grm. Guaranin 110,527 C. C. Gas giebt.

Setzt man die Formel für krystallisirtes Guaranin $C_8 H_{10} N_4 O_2 + aq.$, so müfsten 100 Theile desselben 8,391 Wasser enthalten. Der erste Versuch lieferte für 100 Guaranin 8,103, der zweite 8,023 Wasser.

Digitized by Google

Ueber einige Eisenpräparate;

von *Gustav Schmidt.*

Das Eisen und seine Präparate haben von jeher, besonders aber in der neuern Zeit, vielfach die Thätigkeit der Aerzte und Chemiker in Anspruch genommen. Man denke nur an seine specifische Wirkung gegen Chlorosis und andere ähnliche, derselben verwandte, von Schwäche herrührende Krankheiten; an die Wirkung des Eisenoxydhydrats gegen Arsenikvergiftung etc., und man wird leicht begreifen, warum dieses Metall, das uns auch in so mancher andern Hinsicht ganz unentbehrlich ist, auch in medicinischer Hinsicht eine solche Wichtigkeit erhalten hat. Daher rühren auch die Menge Vorschriften zur Bereitung der verschiedenen Eisenpräparate, um dieselben dem Organismus assimilirbar zu machen.

Schon seit einer Reihe von Jahren habe ich mich in freien Stunden mit der Darstellung verschiedener Eisenpräparate beschäftigt, und bin auch insofern glücklich gewesen, dafs ich durch Hülfe eines sehr einfachen Apparats manche derselben so dargestellt habe, wie es bisher noch nicht möglich war, weil man immer den Sauerstoff der Luft nicht gehörig abhalten konnte. Hierunter gehören vorzüglich Eisenoxydul, kohlensaures Eisenoxydul und ein kohlensaures Eisenoxyduloxyd. (?)

Ich will jetzt erst den zur Bereitungsart nöthigen Apparat beschreiben, alsdann ist die Darstellung der Präparate sehr leicht einzusehen.

Eine im Sand- oder Wasserbade sitzende tubulirte Retorte ist mittelst eines Kautschuckrohrs luftdicht mit einem über 28 Zoll hohen Glasrohr verbunden, dessen unteres Ende in ein Gefäfs unter Quecksilber taucht. Zur Abkühlung des

Digitized by Google

Glasrohrs läfst man aus einem etwas höher stehenden Gefäfse einen dünnen Wasserstrahl darauf fliefsen.

Dieses ist der Apparat, wie ich ihn zuerst anwendete; später kittete ich an den Hals der Retorte ein Messingrohr, das mit einem Hahn versehen war und verband dieses Messingrohr mittelst der Kautschuckröhre mit dem Glasrohr. Hat man jetzt eine Substanz zu trocknen, wobei man den Sauerstoff vermeiden will, so bringt man die Substanz in die Retorte, übergiefst sie mit etwas Aether (vorausgesetzt, dafs derselbe nicht zersetzend auf die Substanz einwirkt) und giebt gelindes Feuer, dafs der Aether ins Kochen kommt. Die Aetherdämpfe entweichen nebst der atmosphärischen Luft durch das Quecksilber und es entsteht auf diese Weise ein luftleerer Raum, der nur durch die sich bildenden Dämpfe erfüllt wird, (wenn das Feuer fortgesetzt wird) und welche ebenfalls durch das Quecksilber entweichen. Kühlt man nun das Glasrohr mittelst eines Wasserstrahls ab, so steigt das Quecksilber in der Röhre, zugleich aber condensiren sich die Dämpfe, bis die Röhre bis zu dem Punkt gefüllt ist, an welchem die Abkühlung anfängt. Man unterbricht jetzt die Abkühlung, worauf die sich nicht mehr condensirenden Dämpfe das gebildete Wasser durch das Quecksilber treiben. Dieses wiederholt man so oft, bis sich kein Wasser mehr bildet, alsdann ist die Substanz trocken und man schliefst den Hahn. Ein Zurücksteigen des Quecksilbers in die Retorte hat man natürlich nicht zu fürchten, da es nur 28″ steigen könnte, was aber nicht einmal geschieht da immer noch etwas Dampf in dem Gefäfse bleibt. Auf diese Weise geht das Austrocknen schon bei niederer Temperatur äufserst rasch, und man mufs sich nur vor zu starker Erwärmung hüten, da in diesem Apparate alles sehr leicht kocht und manche breiartige Substanzen leicht übersteigen würden.

Digitized by Google

Hat man kein Messingrohr mit einem Hahn angebracht, so mufs man das Kautschukrohr luftdicht unterbinden. Wenn alles erkaltet ist, kann man alsdann jede beliebige Gasart in die Retorte treten lassen, um die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zu verhüten.

Um jetzt das ferrum carbonicum oxydulatum darzustellen, bereitet man sich eine oxydfreie neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch Kochen mit Eisenfeile, läfst erkalten und filtrirt rasch; die in einem eisernen Kessel wieder bis zum Sieden erhitzte Auflösung schlägt man mit der nöthigen Menge doppelkohlensauren Natrons, das in gut ausgekochtem und bis zu 60° Reaumur wieder erkaltetem Wasser gelöst worden, nieder. Zur Fällung mufs man sehr geräumige Gefäfse anwenden, weil durch das Entweichen der Kohlensäure ein starkes Aufbrausen entsteht und bei zu kleinen Gefäfsen die Flüssigkeit übersteigen würde. Es ist hierbei eben nicht nöthig, sehr sorgfältig auf den Ausschlufs der Luft zu sehen, weil das sich an der Oberfläche bildende Oxyd sich auf der Flüssigkeit schwimmend erhält, und leicht dadurch weggeschafft werden kann, dafs man das Gefäfs ganz mit heifsem Wasser anfüllt, so dafs es zuletzt überläuft; hierdurch wird das Oxyd weggeschwemmt, während das kohlensaure Eisenoxydul sich schon in einigen Minuten vollständig zu Boden setzt. Ist die obenstehende Lauge klar, so zieht man sie mittelst eines zweischenkligen Hebers bis auf eine etwa zollhohe Schicht ab, und füllt das Gefäfs sogleich wieder mit gut ausgekochtem Wasser an, rührt um und läfst wieder absetzen; diese Operation wird so oft wiederholt, bis das Auswaschwasser nicht mehr merklich auf Schwefelsäure reagirt, dann läfst man gut absetzen, zieht die Flüssigkeit möglichst ab und bringt den Niederschlag mittelst eines Saughebers in den Apparat; in die Retorte hat man schon vorher etwas Aether geschüttet, der sich sogleich auf

Digitized by Google

der Oberfläche des breiartigen Niederschlags ausbreitet und die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft verhindert; man lutirt den Tubulus gut und trocknet, wie ich oben angeführt habe. Ist der Niederschlag trocken und der Hahn geschlossen, so läfst man, wenn die Retorte erkaltet ist, trockne Kohlensäure in dieselbe streichen. Am einfachsten trocknet man die Kohlensäure, indem man sie durch Schwefelsäure leitet. Würde man atmosphärische Luft hinzulassen, so würde sich das Präparat erhitzen und zu Oxyd werden, während, wenn es erst mit Kohlensäure in Berührung kommt, es sich kurze Zeit unverändert an der Luft erhält und sich ganz bequem in Gläser füllen läfst, die man sogleich gut verkorkt und den Hals in geschmolzenes Wachs taucht.

Man erhält auf diese Weise ein fast weifses, ziemlich schweres, feines Pulver, das sich in verdünnten Säuren unter heftiger Kohlensäureentwickelung schnell und leicht auflöst; aus der Auflösung schiefsen beim Verdampfen die entsprechenden Eisenoxydulsalze an, so wie Alkalien aus derselben Eisenoxydul fällen. In verschlossenen Gefäfsen geglüht, wird es zersetzt in Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Eisenoxyduloxyd und Wasser. Das Eisenoxyduloxyd wird ohne Zweifel durch Zersetzung eines Antheils Kohlensäure gebildet, die ein Atom Sauerstoff abgiebt und dadurch selbst zu Kohlenoxyd wird. An der Luft geglüht wird es zum rothen Oxyd; bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, wird es in einigen Tagen roth, unter Verlust von Kohlensäure. Das durch Glühen in verschlossenen Gefäfsen erhaltene Oxyduloxyd hat die Eigenschaft, sich bei Berührung der Luft zu entzünden und zu Oxyd zu verbrennen; reducirtes Eisen kann nicht die Ursache dieser Erscheinung seyn, da sich beim Auflösen in Säuren kein Wasserstoffgas entwickelt. Merkwürdig ist es, dafs selbst nach starkem Glühen in verschlossenen Gefäfsen, dieses Eisenoxyduloxyd noch Kohlen-

Digitized by Google

säure, und zwar in beträchtlicher Menge, zurückhält, weshalb es mit Säuren in Berührung gebracht, noch stark braust. Auch noch ein Umstand, der Bemerkung verdient, ist der: Schlägt man eine Eisenoxydulsalzlösung mit anderthalb kohlensauren Alkalien nieder, so entsteht kein Aufbrausen, der Niederschlag ist und bleibt ebenfalls weifs, (natürlich mufs man gut ausgekochtes Wasser anwenden) allein er ist ebenso voluminös, als der durch einfach kohlensaure Alkalien erhaltene.

Schlägt man eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer gleichfalls verdünnten Lösung eines doppeltkohlensauren Alkali's in der Kälte nieder, so entsteht kein Niederschlag und kein Aufbrausen; die Kohlensäure wird nämlich vom Wasser aufgenommen und das kohlensaure Eisenoxydul ist in diesem sauren Wasser aufgelöst; kann der Sauerstoff der Luft auf diese Auflösung wirken, so bildet sich nach und nach ein Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxyduloxyd und es entweicht Kohlensäure; erhitzt man dagegen diese Auflösung, so schlägt sich kohlensaures Eisenoxydul nieder, und es entweicht ebenfalls Kohlensäure. Ob nun beim Trocknen das eine ganze Atom Kohlensäure der doppeltkohlensauren Alkalien weggeht, oder nur die Hälfte, mufs erst näher untersucht werden; mir scheint es, dafs dieses kohlensaure Eisenoxydul anderthalb Atome Kohlensäure enthält, bin jedoch noch nicht durch die Analyse überzeugt.

Das kohlensaure Eisenoxyduloxyd erhält man dadurch, dafs man eine Eisenoxydulsalzlösung durch einfach kohlensaure Alkalien niederschlägt, den Niederschlag bei möglichst abgehaltener Luft mit heifsem ausgekochten Wasser auswäscht und eben so trocknet, wie den obigen.

Man bekommt so eine schwarzgrüne, bröcklige Masse,

Digitized by Google

die sich ebenfalls unter starkem Aufbrausen in verdünnten Säuren auflöst; die Auflösung läfst durch Zusatz von Alkalien Eisenoxyduloxyd fallen; defshalb nannte ich dieses Präparat *ferrum carbonicum oxydulato-oxydatum.*

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen entwickelt es Kohlensäure und Wasser und wird zu Eisenoxyduloxyd, das sich ebenfalls an der Luft entzündet und sich gerade so verhält, wie wenn man das vorige Präparat so erhitzt. An freier Luft erhält es sich lange Zeit unverändert; selbst nach wochenlangem Aussetzen an dieselbe fand ich es noch fast ebenso wenig oxydirt als vorher. In Wasser läfst es sich mit hellerer Farbe zertheilen; in kohlensäurehaltigem Wasser ist es ebenfalls auflöslich.

Um Eisenoxydul darzustellen, wird eine Auflösung irgend eines Eisenoxydulsalzes mit einer Auflösung von kaustischem Kali oder Natron (nicht Ammoniak) versetzt; beide Flüssigkeiten müssen verdünnt und zuvor gut ausgekocht seyn. Die Fällung geschieht in einem Gefäfs, das gerade beide Auflösungen faſst, oder man schüttet noch so viel heifses, ausgekochtes Wasser nach, bis es ganz angefüllt ist, worauf man verstopft und absetzen läfst. Nach dem Absetzen zieht man die Flüssigkeit mittelst eines Hebers bis auf eine kleine Schicht leise ab, damit der Niederschlag nicht aufgerührt wird; dann füllt man das Gefäfs wieder mit kochendem Wasser an und zwar so, dafs man dasselbe mittelst eines dünnen leinenen Beutels, der bis auf die Flüssigkeit reicht, langsam hineinlaufen läfst; das heifse Wasser bleibt so auf der unteren kalten Schicht schwimmen, ohne dafs der Niederschlag mit der Luft in Berührung kommt; ist das Gefäfs ganz angefüllt, so rührt man schnell um und verstopft. Dieses wird so oft wiederholt, bis der Niederschlag ausgewaschen ist. Man mufs das Auswaschen möglichst beschleu-

Digitized by Google

nigen, weil das Eisenoxydul, ähnlich dem Titanoxydul, bei längerer Berührung das Wasser zersetzt und sich in Eisenoxyduloxyd umwandelt. Man erhält so einen hellgrünen Niederschlag, den man möglichst schnell in den Trockenapparat bringt und ihn trocknet. Man mufs jedoch beim Oeffnen statt Kohlensäure, Wasserstoffgas in die Retorte treten lassen, indem die Kohlensäure mit Heftigkeit absorbirt und wie es mir scheint, theilweise zersetzt wird, denn einmal wurde mir das Präparat dadurch ganz schwarz und erhitzte sich bedeutend. Das Ausfüllen in kleine weitmündige Gläser geschieht unter einer Glocke mit Wasserstoffgas (indem man beständig noch Gas darunter streichen läfst) und zwar so schnell als möglich, sonst hat man Oxydation zu fürchten. So getrocknet behält das Oxydul seine schöne grüne Farbe und bildet eine bröcklige, leicht zerreibliche Masse, die sich an der Luft sogleich unter starker Erhitzung, die manchmal bis zum Glühen kommt, oxydirt und roth wird. Oeffnet man ein Glas unter einer verdünnten Säure, so verbindet sich das Oxydul mit derselben zum entsprechenden Oxydulsalz, wobei ebenfalls viel Wärme frei wird. Es ist wohl einer der Körper, die mit am meisten Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, da er denselben sogar der Kohlensäure entzieht, und in manchen Fällen sogar dem Wasser. Dieses ist nämlich der Fall, wenn man eine Eisenoxydulsalzlösung durch Ammoniak niederschlägt, wobei jedoch das Ammoniak auch mitzuwirken scheint; auf welche Weise, mag ich nicht entscheiden, allein es entwickeln sich nach längerem Stehen Blasen von Wasserstoffgas, während die helle Farbe des Oxyduls immer dunkler wird. Will man diesen Niederschlag auf die beschriebene Art trocknen, so wird er jedesmal schwarz und man erhält Eisenoxyduloxyd, welches Ammoniak enthält; denn löst man dieses Oxyduloxyd in Chlorwasserstoffsäure auf, dampft die Auflösung ab

Digitized by Google

und fügt Aetzkali hinzu, so entwickelt sich deutlich Ammoniak; es scheint demnach das Ammoniak mit dem Eisenoxydul sich verbunden zu haben, allein wie, kann ich mir nicht erklären. Auch bemerkte ich, als ich diesen Versuch wiederholte und Aetzammoniak im Ueberschufs hinzufügte (beim Fällen nämlich) dafs die erste, vom Niederschlag abgezogene Lauge bedeutend Eisenoxyd bei Berührung der Luft fallen liefs. Ob nun das Eisenoxydul, gleich dem Kupferoxyd, in Ammoniak löslich ist, will ich unentschieden lassen, allein es scheint mir wahrscheinlich und spätere Versuche mögen darüber entscheiden.

So weit gehen die von mir gemachten Beobachtungen; ich zweifle nicht, dafs noch manches andere Präparat mittelst dieses Apparats dargestellt werden könnte, woran ich bis jetzt noch nicht dachte, und wozu ich bei dem besten Willen weder die Zeit noch die Mittel besitze. Besonders in organischer Chemie möchten manche Substanzen, die sich beim Austrocknen in freier Luft oft bedeutend verändern, in diesem Apparate sich leicht und ohne Veränderung trocknen lassen, ebenso wie noch manche andere Metalloxyde, welches Andere, die mehr Zeit und Mittel besitzen, als ich, untersuchen können.

Strafsburg den 10 August 1840.

Ueber die specifische Wärme der einfachen Körper;

von *V. Regnault.*

Der Begriff der specifischen Wärme erhielt für die Chemie seine gröfste Wichtigkeit durch die Arbeiten von

Digitized by Google

Dulong und Petit. Sie fanden, dafs das Produkt aus der specifischen Wärme jedes Elements mit seinem Atomgewicht stets dasselbe sey, und ein Mittel mehr, das wahre Atomgewicht eines Elements kennen zu lernen, schien gegeben zu seyn. Die Atomgewichte der Elemente waren zu der Zeit, wo diese Arbeiten ausgeführt wurden, noch nicht so fest bestimmt, als jetzt; oft hatte man für denselben Körper unter mehrern Atomgewichten zu wählen, und Dulong und Petit wählten natürlich das mit ihrem Gesetze am besten harmonirende.

Man hat nach dieser Zeit noch andere Mittel gefunden, das Atomgewicht eines Elements festzusetzen; der Isomorphismus namentlich wurde ein sicherer Leiter, aber das Gesetz von Dulong und Petit stellte sich durch diese genauere Kenntnifs der Atomgewichte nicht noch evidenter heraus, im Gegentheil ergeben sich nun Abweichungen, deren Betrachtung zeigt, dafs diefs Gesetz nun weit davon entfernt war, hinlänglich bewiesen zu seyn. Folgende Zusammenstellung giebt den Beweis:

Name der Substanz.	Spec. Wärme nach Dulong und Petit.	Atomgewicht nach Berzelius.	Produkt aus Beiden.
Wismuth	0,0288	887	25,53
Blei	0,0293	1295	37,94
Gold	0,0298	1243	37,04
Platin	0,0314	1233	38,72
Zinn	0,0514	735	37,99
Silber	0,0557	1351	75,18
Zink	0,0927	403	37,36
Tellur	0,0912	806	73,50
Kupfer	9,0949	395,7	37,55
Nickel	0,1035	369	38,19
Eisen	0,1100	339,2	37,31
Cobalt	0,1498	369	55,28
Schwefel	0,1880	201,1	37,80

Digitized by Google

Um also das erwähnte Gesetz zu befolgen, wäre die specifische Wärme des Wismuths um ein Drittel zu klein, die des Silbers und Tellurs zweimal so grofs, die des Kobalts etwa um ein Drittel zu grofs; auch das Platin zeigt bedeutende Abweichung; ebenso das Antimon nach der frühern Bestimmung von Dulong und Petit (sie fanden die specifische Wärme dafür 0,0507; diefs mit dem Atomgewicht des Antimons multiplicirt giebt 40,91); endlich nach Berzelius auch das Arsenik.

Eine genauere Untersuchung des Gegenstandes erschien also sehr nothwendig. Die Physiker, welche sich nach Dulong und Petit noch damit beschäftigten, betrachteten das von diesen aufgestellte Gesetz als erwiesen, und suchten es auch auf zusammengesetzte Körper überzutragen, ohne der specifischen Wärme der Elemente nochmals besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Avogadro hat die specifische Wärme einiger einfachen Körper bestimmt, allein seine Resultate können nicht viel Zutrauen verdienen, wie ein Controllversuch ergiebt; die specifische Wärme des Wassers fand er nach seiner Methode 0,888 statt 1; er reducirte hiernach seine Resultate, allein die Supposition eines solchen constanten Fehlers ist ganz unzulässig.

Man hat drei Methoden zur Bestimmung der specifischen Wärme: die Calorimetermethode (durch Eisschmelzung); die Mischungsmethode (am häufigsten auch von Avogadro angewandt); die Abkühlungsmethode (deren sich Dulong und Petit bedienten).

Die letztere Methode erfordert nur wenig von der zu untersuchenden Substanz; diese wird in ein sehr dünnes cylindrisches, aufsen wohl polirtes Gefäfs von Silber gedrückt, dessen Axe ein kleines sehr empfindliches Thermometer einnimmt. Der Apparat mit der Substanz wird dann bis 30

Digitized by Google

oder 40° erwärmt und in ein bei 0° erhaltenes Gefäfs gebracht, woraus man die Luft entfernt. Es wird dann die Zeit genau bestimmt, in welcher das Thermometer um eine bestimmte Temperaturdifferenz, z. B. von 10 zu 5° fällt. Daraus und aus dem bestimmten Gewichte der Substanz läfst sich dann ihre specifische Wärme berechnen. Diese Methode setzt aber viel voraus, was nicht bewiesen oder schwer zu erreichen ist, so, dafs das Erkalten durch alle Parthien der Substanz gleichmäfsig vor sich geht; dafs alle Substanzen gleich leicht die Wärme an die Silberhülle abgeben; dafs diese stets dasselbe Wärmeausstrahlungsvermögen habe; dafs das Wärmeabsorbtionsvermögen des gröfsern Gefäfses (worin die Abkühlung vor sich geht) während der Dauer der Versuche stets dieselbe sey. Diese Umstände machen die mit dieser Methode erhaltenen Resultate unsicher.

Die Mischungsmethode setzt in der Art nichts voraus, aber sie erfordert in der Anwendung viele Vorsicht. Regnault verfuhr folgendermafsen:

Die Substanz wurde in Stücken in ein Körbchen von sehr dünnem Messingdrath gebracht, dessen Gewicht gegen das der Substanz nur sehr klein war. In der Axe des Körbchens war ein Cylinder von sehr dünnem Messinggewebe, bestimmt, um den Cylinder eines Thermometers während der Erwärmung der Substanz aufzunehmen. Die Erwärmung geschah mit Dampf von der Siedhitze des Wassers in einem dazu besonders eingerichteten Apparat; die Substanz wurde drei Stunden lang dieser Temperatur ausgesetzt, um versichert zu seyn, dafs sie einen constanten Wärmegrad angenommen habe; diese blieb jedoch stets 1 oder 2° unter 100°. Eine Vorrichtung war getroffen, um in weniger als einer halben Sekunde das Körbchen aus diesem Apparate in das zur Mischung bestimmte Wasser zu bringen. Dieses befand

Digitized by Google

sich in einem äufserst dünnen Gefäfs von Messing, welches auf Seidenfäden ruhte; darin war ein sehr empfindliches Thermometer, welches mit einem Fernrohre abgelesen wurde. Es wurde beobachtet das Gewicht der angewandten Substanz, das Gewicht und die Temperatur des zur Mischung angewandten Wassers, die Temperatur, bis zu welcher die Substanz im Dampfbad erwärmt gewesen war; das nach der Mischung hervorgebrachte Maximum der Temperatur und die Zeit zwischen der Mischung und dem Eintreten dieses Maximums, um den Wärmeverlust während derselben in Rechnung bringen zu können.

Flüssige Körper wurden in sehr dünnen Glashüllen, pulverförmige, die man auf keine Weise in compacten Zustand bringen konnte, in möglichst dünnen Messinghüllen dem Versuche unterworfen. Zur Bestimmung von in Wasser löslichen Substanzen diente Terpentinöl.

Vorerst war eine Ausmittelung der specifischen Wärme der Substanzen nöthig, welche zur Construktion der Apparate dienten. Regnault fand

die specifische Wärme des Messings	.	.	.	0,09391
„ „ „ „ Glases	.	.	.	0,19768
„ „ „ „ Terpentinöls	.	.	.	0,42593.

Er schritt nun zur Anstellung eines Controllversuchs, nämlich der Bestimmung der specifischen Wärme des Wassers. Diese Gröfse setzt man gleich 1 innerhalb der Gränzen, worin das Wasser während der Versuche bleibt, innerhalb 0 und 20°. Alle bis jetzt untersuchten festen und flüssigen Körper zeigen eine gröfsere specifische Wärme in erhöhter Temperatur; Regnault erhielt für Wasser das bis zu 98° ohngefähr erwärmt gewesen war, in zwei Versuchen 1,00709 und 1,00890, die sich mit dem Vorbemerkten sehr wohl vertragen.

Digitized by Google

Wir wollen jetzt mit Uebergehung der Einzelnheiten jedes Versuchs die Endresultate hersetzen. Folgende Uebersicht enthält sie; die specifische Wärme ist die stets im Mittel aus mehreren (bis zu 8) Versuchen gefundene; A in der dritten Columne bezeichnet eine Beobachtung Avogadro's.

Name der Substanz.	Gefundene spec. Wärme.	Spec. Wärme nach Dulong u. Petit.	Atomgewicht nach Berzelius.	Von Regnault angenommenes Atomgewicht.	Produkt aus der spec. Wärme in das letztere.
A. Feste Elemente, die im chemisch-reinen Zustande untersucht wurden.					
Eisen	0,11379	0,1100	339,21	339,21	38,597
Zink	0,09555	0,0927	403,23	403,23	38,526
Kupfer	0,09515	0,0949	395,70	395,70	37,849
Kadmium . . .	0,05669		696,77	696,77	39,502
Silber	0,05701	0,0557	1351,6	675,80	38,527
Arsenik	0,08140	0,081A	470,04	470,04	38,261
Blei	0,03140	0,0293	1294,5	1294,5	40,647
Wismuth . . .	0,03084	0,0288	886,92	1330,4	41,028
Antimon . . .	0,05077	0,0507	806,45	806,45	40,944
Zinn	0,05623	9,0514	735,29	735,29	41,345
Nickel	0,10863	0,1035	369,68	369,68	40,160
Cobalt	0,10696	0,1498	368,99	368,99	39,468
Platin	0,03243	0,0314	1233,5	1233,5	39.993
Palladium . . .	0,05927		665,90	665,90	39,468
Gold	0,03244	0,0298	1243,0	1243,0	40,328
Schwefel . . .	0,20259	0,1880	201,17	201,17	40,754
Selen	0,08370		494,58	494,58	41,403
Tellur	0,05155	0,0912	801,76	801,76	41,549
Jod	0,05412	0,089A	789,75	789,75	42,703
B. Im Kohlentiegel geschmolzene Metalle, etwas Kohle enthaltend, und Elemente bei denen die Bestimmung unsicher ist.					
Uran	0,06190		2711,36	677,84	41,960
Wolfram . . .	0,03636		1183,0	1183,0	43,002
Molybdän . . .	0,07218		598,52	598,52	43,163

Digitized by Google

Name der Substanz.	Gefundene spec. Wärme.	Spec. Wärme nach Dulong u. Petit.	Atomgewicht nach Berzelius.	Von Regnault angenommenes Atomgewicht.	Produkt aus der spec. Wärme in das letztere.
Nickel weniger gekohlt	0,11192			369,68	41,376
Nickel mehr	0,11631			369,68	42,999
Cobalt	0,11712			368,99	43,217
Stahl	0,11848 0,12728			339,21	40,172
Gufseisen	0,12983			339,21	44,038
Kohle	0,24111	0,25A	76,44	152,88	36,873
Phosphor	0,1887	0,385A	196,14	196,14	37,024
C. In sehr unreinem Zustande untersuchte Elemente.					
Iridium	0,3683		1233,5	1233,5	45,428
Mangan	0,14411		345,89	345,89	40,848
D. Flüssiges Element.					
Quecksilber	0,03332	0,0330	1265,8	1265,3	42,149

Die Versuche Regnault's vermindern die bisher anzunehmenden Abweichungen zwischen dem Dulong'schen Gesetze und der Erfahrung bedeutend, namentlich durch die genauere Bestimmung der specifischen Wärme des Cobalts.

Um dieſs Gesetz in völliger Schärfe zu beweisen, müſsten die Zahlen in der letzten Columne unter sich vollkommen gleich seyn. Dieſs thun sie nicht; gleich gute Beobachtungen (die in A enthalten) geben von 38 — 42 wechselnde Resultate, eine Differenz, welche für Beobachtungsfehler bei weitem zu groſs ist. Bedenkt man jedoch, daſs die Atomgewichte von 200 bis 1400 wechseln, während die in Rede stehenden Produkte sich in der Grenze 38 — 42 halten, so muſs man ohne Zweifel das Dulong'sche Gesetz für ein der Wahrheit sehr nahe kommendes halten. Die Ursachen der Differenz können übrigens seyn:

Ehe die Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen, nehmen sie wahrscheinlich schon einen

Digitized by Google

Theil ihrer latenten Flüssigkeitswärme auf, und diese addirt sich beim Versuch zu der specifischen; die Ausdehnung der Körper ist sehr verschieden; die Wärmemenge, die diese Ausdehnung bewirkt, ist bei den verschiedenen Körpern auch verschieden, und afficirt gleichfalls das Resultat; endlich kann die specifische Wärme eines Körpers durch Aenderung seiner Dichtigkeit geändert werden, wie Regnault es für Kupfer nachweist; dasselbe Kupfer, gegossen, hatte eine gröfsere specifische Wärme, als gehämmert.

Regnault fand sich veranlafst, seinen Beobachtungen gemäfs statt der Berzelius'schen Atomzahlen in einigen Fällen andere anzunehmen. Er setzt das Atomgewicht des Silbers um die Hälfte kleiner, 676 statt 1351, was er auch nach dem Isomorphismus des Schwefelsilbers mit dem Schwefelkupfer, $Cu_2 S$, für gerechtfertigt hält. Für Wismuth nimmt er die früher gebräuchliche Atomzahl 1330, statt der jetzt für wahr gehaltenen 887 an; und glaubt diese Anwendung gerechtfertigt durch ähnliches Verhalten einiger Wismuthverbindungen mit analogen Antimonverbindungen.

Das Atomgewicht des Urans setzt er nur gleich $\frac{1}{4}$ von dem bisher angenommenen; weitere Untersuchungen über das Uran, welche er angefangen hat, müssen die Richtigkeit dieser Aenderung noch beweisen. Das Berzelius'che Atomgewicht der Kohle müfste nach ihm verdoppelt werden; es wäre dann

Kohlenoxyd	CO_2
Oxalsäure	CO_3
Kohlensäure	CO_4.

Die weitere Auseinandersetzung dieses Punkts wird Regnault bei der Betrachtung der specifischen Wärme der organischen Körper abhandeln.

(Annal. de Chim. et de Phys. T. LXXIII. p. 5.)

Digitized by Google

Neue Verbindung von Platinchlorür mit Ammoniak; Radikal der Gros'schen Salze;

von *J. Reiset.*

Behandelt man Platinchlorür mit flüssigem Ammoniak, so verwandelt es sich unter beträchtlicher Temperaturerhöhung rasch in eine schön grüne Verbindung, die nach dem Auswaschen, dem von Magnus entdeckten grünen Salze $Pt\,Cl_2$, $N_2\,H_6$, völlig gleicht und auch mit Salpetersäure, die von Gros *) entdeckten merkwürdigen Salze liefert.

Wenn man Platinchlorür mit Ammoniak kocht, unter Ersetzung des Ammoniaks in dem Maafse, als es verdampft, so löst sich das grüne Salz endlich ganz auf und die hinreichend abgedampfte Flüssigkeit liefert, nach dem Erkalten, schöne nadelförmige Krystalle. Das Magnus'sche Salz giebt, direkt mit Ammoniak behandelt, dieselben Krystalle.

Sie sind löslich in Wasser und Ammoniak und werden daraus durch Alkohol gefällt. Beim Erhitzen in einer Röhre entwickelt sich zuerst Ammoniak, bei ohngefähr 250°; es kommen dann dicke Dämpfe von Salmiak, die sich an den Wänden der Röhre condensiren, und zuletzt bemerkt man freie Salzsäure; der Rückstand besteht aus reinem metallischem Platin. Kali entwickelt daraus in der Kälte kein Ammoniak; erst bei längerem Kochen wird dieses bemerkbar.

Reiset giebt für die Zusammensetzung dieser Verbindung die Formel $Pt\,Cl_2$, $N_4\,H_{12}$, was 1 At. Platinchlorür und 2 Aeq. Ammoniak entspricht.

Aus der Formel der von Gros durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Magnus'sche grüne Verbindung er-

*) Annal. Bd. XXVII S. 245.

Digitized by Google

haltenen Salze, ersieht man, dafs der eben beschriebene Körper ein Radikal ist, das durch seine Verbindung mit Sauerstoff die Eigenschaften einer starken Base erlangt, die fähig ist, Säuren zu neutralisiren und damit die Gros'schen Salze hervorbringen.

Die allgemeine Formel dieser Salze läfst sich durch $Pt\ Cl_2\ N_4\ H_{12},\ O + \bar{A}$ ausdrücken, worin $Pt\ Cl_2\ N_4\ H_{12}\ O$ die Basis ist, die im Stande ist eine durch $\bar{A}$ repräsentirte Quantität von Säure zu sättigen. Behandelt man den analysirten Körper mit Salpetersäure in gelinder Wärme, so entwickeln sich rothe Dämpfe und aus dem Filtrat krystallisirt ein Salz, welches dieselbe Zusammensetzung, $Pt\ Cl_2\ N_4\ H_{12}\ O,\ N_2\ O_5$, hat, wie das von Gros beschriebene salpetersaure Salz. Aus diesem Verhalten schliefst Reiset, dafs dieser Körper in der That das Radikal sey.

Das Chlorür dieses Radikals, oder das salzsaure Salz von Gros erhält man mit der gröfsten Leichtigkeit, wenn man Chlorgas in eine Auflösung des oben beschriebenen Körpers leitet. Die im Wasser sehr lösliche Chlorverbindung schlägt sich als krystallinisches Pulver nieder, dessen Zusammensetzung genau der Formel $Pt\ Cl_2\ N_4\ H_{12}\ Cl_2$, also dem salzsauren Salze von Gros entspricht. Es ist das Chlorür des Radikals.

Die Existenz dieses von Gros vorher gesehenen Radikals, erklärt die Reihe dieser interessanten Salze auf die einfachste Weise. Es fehlen indessen hierzu noch die analytischen Belege.

(Compt. rend. T. X. p. 870.)

Digitized by Google

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXVI. Bandes zweites Heft.

Jahresbericht

zur Ergänzung der im Jahr 1840 in den Annalen erschienenen Abhandlungen und Entdeckungen im Gebiete der Physik, Chemie und Pharmacie.

A) Physik.

Ursache des veränderlichen Einflusses der Capillarität beim Barometer;

von *H. Buff.*

Bekanntlich erhält das Quecksilber in der leeren Kammer des Barometers durch wiederholtes Auskochen zuweilen eine ebene, ja sogar eine mäfsig concave Oberfläche. Man betrachtete diefs früher als einen Beweis der gänzlichen Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit, bis Dulong wahrscheinlich zu machen suchte, dafs jene Erscheinung von kleinen Mengen dem Quecksilber beigemischten Quecksilberoxyds herrühre. Diese Erklärung wird von einigen Physikern neuerdings nicht mehr als genügend angesehen. Die

Digitized by Google

folgenden Versuche werden jedoch zeigen, dafs Dulong in der Hauptsache gleichwohl recht hatte.

Wenn man chemisch reines Quecksilber (durch Reduction aus Zinnober mit Eisenfeile erhalten) in einem Glasrohr von beliebiger Weite allmählig erhitzt, so bemerkt man sehr deutlich eine Abnahme der Quecksilberkuppe in dem Mafse als die Feuchtigkeit entweicht. Ein gänzliches Verschwinden der Kuppe läfst sich aber auf diese Weise nicht erzielen, selbst wenn man die Hitze bis zum Sieden des Quecksilbers treibt und mit dem Auskochen eine kurze Zeit fortfährt. Wird jedoch die siedende Flüssigkeit, aus der alle Feuchtigkeit vertrieben worden, sich selbst überlassen, so bemerkt man bald, während das Quecksilber sich abkühlt, ein zunehmendes Sinken der Kuppe; dann wird die Oberfläche eben, und das ganz kalt gewordene Quecksilber zieht sich an den Wänden hinauf. Erhebt man die Temperatur von Neuem zur Siedhitze, so zeigt sich auch die Convexität wieder, um beim Erkalten abermals zu verschwinden. Nach und nach aber, bei oft wiederholtem und lange fortgesetztem Auskochen nahm die Adhärenz des Quecksilbers in dem Grade zu, dafs sogar bei einer der Siedhitze ganz nahen Temperatur sich keine Wölbung mehr zeigte. Während dieser anhaltenden Einwirkung der Hitze bildete sich auf dem Quecksilber ein gelblicher Staub, der mehr und mehr zunahm, und am Glase setzten sich hier und da röthliche Flecke ab, die unverkennbar Quecksilberoxyd waren. Auch verloren sie sich nach Entfernung des metallischen Quecksilbers durch blofses Erhitzen.

In einem heifs verschlossenen Rohr kann man diesen Zustand lange erhalten. Hat man es aber offen stehen gelassen, so wird man meistens schon nach 24 Stunden die Kuppe wieder finden. Durch Losreifsen des Quecksilbers von der Wand des verschlossenen Glases, durch Neigen des

Digitized by Google

Rohrs oder Schütteln, konnte die Kuppe nicht wieder erhalten werden. Ein Tropfen Wasser, welchen man auf das Quecksilber fallen liefs, stellte sie sogleich wieder her. Ja, wenn man dasselbe nur mit angehauchtem Löschpapier von der Glaswand trennte, kam die gewöhnliche Wölbung alsbald zum Vorschein.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dafs Abwesenheit der Luft durchaus kein Erfordernifs ist, um dem Quecksilber eine ebene Oberfläche ertheilen zu können; dafs seine Adhäsion zum Glase bei sinkender Temperatur zunimmt, und dafs dieselbe durch Gegenwart von Feuchtigkeit aufgehoben wird. — Wir wollen jetzt sehen was vorgeht, wenn man den Zutritt von Sauerstoff verhindert.

Reines aber feuchtes Quecksilber wurde in einem Glasrohr von 5 Lin. Durchmesser durch einen Strom von, über Chlorcalcium getrockneter, Kohlensäure ausgetrocknet. Diese Operation allein bewirkte ein stärkeres Anhängen des Quecksilbers an der Glaswand, oder eine schärfere Begrenzung des Meniskus, verbunden mit einer geringen Abnahme seiner Höhe.

Nachdem der Gasstrom so lange gewährt hatte, dafs man voraussetzen durfte, alle atmosphärische Luft sey entfernt, wurde erwärmt und die Hitze allmählig bis zum Sieden gesteigert. Die Kuppe sank zwar, aber hörte nicht ganz auf, und ungeachtet jede Spur von Feuchtigkeit verschwunden war, erhielt sie sich selbst in der kalt gewordenen Flüssigkeit, wiewohl in beträchtlich verminderter Höhe.

Dieses Verhalten änderte sich nicht, nachdem die Siedhitze, stets unter Abschlufs von Sauerstoff, ½ Stunde hindurch erhalten worden war.

Wenn es also auch gewifs ist, dafs die Adhäsion des Quecksilbers zum Glas durch Entfernung der Feuchtigkeit

Digitized by Google

vermehrt werden kann, so sieht man doch zugleich, dafs, um diesen Effekt auf den höchsten Grad zu steigern, noch andere Bedingungen erforderlich sind.

Zu demselben Quecksilber, welches, mit einer Atmosphäre von Kohlensäure bedeckt, seine convexe Oberfläche beibehalten hatte, wurden einige Körnchen rothes Quecksilberoxyd gesetzt, dann unter einem fortdauernden Strom trockner Kohlensäure von Neuem erhitzt. Im Augenblicke des Siedens löste sich das Oxyd zum Theile auf und die Adhärenz des Quecksilbers vermehrte sich augenblicklich. Beim Erkalten bildete sich eine concave Oberfläche.

Durch erneuerte Einwirkung der Hitze, unter Abschlufs oder auch beim Zutritt der Luft, konnte dieser Zustand nicht geändert werden, aus dem einfachen Grunde, weil das Quecksilberoxyd bei seiner Erzeugungstemperatur oder bei derjenigen Hitze, wobei metallisches Quecksilber siedet, noch nicht zersetzt wird.

Wenn man aber die von Dulong empfohlene Reinigungsmethode befolgt, nämlich das kalt gewordene Quecksilber mit einer Auflösung von Schwefelwasserstoff oder mit etwas verdünntem Schwefelammonium schüttelt und dadurch das beigemischte Oxyd in ein Schwefelmetall verwandelt, dann durch Filtriren und wiederholtes Auswaschen das anhängende Schwefelammonium sorgfältig wieder entfernt, so erhält man das Quecksilber wieder in seiner ganzen früheren Beschaffenheit.

Da nun bei der Destillation des Quecksilbers immer etwas Oxyd gebildet wird, da aus demselben Grunde während des Auskochens der Barometer aller im Glasrohr enthaltene Sauerstoff sich in Oxyd verwandeln mufs, so begreift man, dafs das in einem Barometer enthaltene Quecksilber sich an den Glaswänden um so mehr anhängen wird, je

Digitized by Google

weniger man Sorge getragen hat, während des Reinigungsprocesses und des Einfüllens die Luft entfernt zu halten.

Einen Einfluſs, abhängig von der verschiedenartigen chemischen Zusammensetzung der Glasröhren, konnte ich mit Sicherheit nicht wahrnehmen.

Wärmeentwickelung in festen Verhältnissen.

Schon im vorigen Jahre hat Heſs*) eine Notiz bekannt gemacht, deren Zweck war, folgendes Gesetz aufzustellen: Wenn zwei Substanzen sich in mehreren Verhältnissen verbinden, so stehen die von diesen Verbindungen entwickelten Wärmemengen unter sich in vielfachen Verhältnissen. In einer späteren Abhandlung **) hat er seine Untersuchungen über diesen Gegenstand ausführlicher bekannt gemacht.

Es läſst sich leicht diejenige Grenze der Verdünnung der Schwefelsäure finden, welche die Eigenschaft hat, daſs ein fernerer Zusatz von Wasser keine merkliche Temperaturerhöhung mehr hervorbringt. Setzt man nun zu der Säure $6H_2O, SO_3$ noch so viel Wasser, daſs die Mischung jenen Verdünnungsgrad hat, so wird dabei eine bestimmte Quantität Wärme entwickelt werden, die wir mit $2a$ bezeichnen wollen. Mischt man die Säure $4H_2O, SO_3$ mit der ihr zu jenem Verdünnungsgrad fehlenden Wassermenge, so ist die entwickelte Wärmemenge $3a$, vorausgesetzt, daſs in den beiden Fällen die Quantitäten der wasserfreien Säure dieselben waren. Unter denselben Verhältnissen ist die Wär-

*) Diese Annalen Bd. XXXI. S. 79.

**) Poggend. Annal. Bd. L. p. 385.

Digitized by Google

meentwickelung für $3H_2O, SO_3$ gleich $4a$, sie ist $6a$ für $2H_2O, SO_3$ und $10a$ für H_2O, SO_3. Hefs stellt diese Resultate in folgender Tabelle zusammen:

Säure.	Entwickelte Wärmeeinheiten.	Multipl.
$6H_2O, SO_3$	43,8	2
$4H_2O, SO_3$	67,2	3
$3H_2O, SO_3$	93,5	4
$2H_2O, SO_3$	132,6	6
H_2O, SO_3	227,5	10.

Die Bedeutung der Zahlen in der zweiten Columne ist folgende: Wenn die Säure $6H_2O, SO_3$ *einen* Gewichtstheil wasserfreier Schwefelsäure enthält, und man bis zu jenem Verdünnungsgrad Wasser zusetzt, so ist die entwickelte Wärme so grofs, dafs dadurch die Temperatur von 43,8 Gewichtstheilen Wasser um 1° C. erhöht wird.

Ebenso ist auch die Bedeutung der folgenden Zahlen zu nehmen. Diese Zahlen sind jedoch nur als erste Annäherung zu betrachten, denn man hatte bei ihrer Berechnung aus den Beobachtungen die specifische Wärme des resultirenden Gemenges als gleich der des Wassers genommen.

Nach Correction der daraus resultirenden Fehler erhält man folgende Tabelle:

$6H_2O, SO_3$	39,4
$4H_2O, SO_3$	60,4
$3H_2O, SO_3$	84,1
$2H_2O, SO_3$	119,34
H_2O, SO_3	204,75.

Eine zweite Versuchsreihe bestimmt die Wärmeentwickelung, welche entsteht, wenn man nicht auf einmal einen Ueberschufs von Wasser zusetzt, sondern nur nach und nach, so dafs durch diese Zusätze der Reihe nach die Verdünnungsgrade mit 2, 3, 4 u. s. w. Atomen Wasser erhalten werden.

Digitized by Google

Setzte man zu der Säure H_2O, SO_3 noch 1 Aequivalent Wasser, so dafs die Säure $2H_2O$, SO_3 entstand, so wurden 77,17 Wärmeeinheiten entwickelt. (Nach einem andern Versuch 77,33.)

Wenn 2 Aequiv. Wasser zur Säure H_2O, SO_3 gesetzt werden, so dafs die Säure $3H_2O$, SO_3 entstand, so wurden 116,7 Wärmeeinheiten entwickelt.

1 Aeq. Wasser zu $2H_2O$, SO_3, so dafs $3H_2O$, SO_3 entstand, entwickelte 38,56 Wärmeeinheiten.

Wenn man also zu der Säure H_2O, SO_3 das erste Aeq. Wasser zusetzt, so werden dadurch 77,33 Wärmeeinheiten entwickelt, durch Zusatz des zweiten Aeq. Wasser 38,56, zusammen 115,89, d. h. gerade so viel, als ob man die 2 Aequivalente Wasser auf einmal der Säure H_2O, SO_3 zugesetzt hätte.

Wasserfreie Schwefelsäure, SO_3, mit einem Ueberschufs von Wasser gemischt, d. h. mit so viel Wasser, dafs die Mischung durch fernern Zusatz von Wasser sich nicht mehr erwärmt haben würde, entwickelte 510 Wärmeeinheiten. (Annähernd genau.) Bedenkt man nun, dafs die Säure H_2O, SO_3 mit einem Ueberschufs von Wasser ohngefähr 200 Wärmeeinheiten entwickelt, so folgt daraus, dafs die Mischung von SO_3 mit dem ersten Aequivalent Wasser 310 Wärmeeinheiten entwickeln wird.

Daraus ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

Zusammensetzung.	Entwickelte Wärme.
$SO_3 + H_2O$	310
$H_2O, SO_3 + H_2O$	77,86
$2H_2O, SO_3 + H_2O$	38,9
$3H_2O, SO_3 + 3H_2O$	38,9
$6H_2O, SO_3 + xH_2O$	38,9
	504,56.

Digitized by Google

Nach diesen Zahlen mufs man beim Vermischen mit einem Ueberschufs von Wasser erhalten:

SO_3	504,96
H_2O, SO_3	194,5
$2H_2O, SO_3$	116,7
$3H_2O, SO_3$	77,8
$6H_2O, SO_3$	38,9.

Diese Zahlen mögen vor der Hand hinreichen, das Gesetz herauszustellen. Für die Folge ist zu erwarten, dafs sie noch genauer bestimmt werden, wobei sich dann auch zeigen wird, ob 38,9 oder 39 als Einheit anzunehmen ist.

Wenn eine Verbindung statt findet, so ist die entwickelte Wärmemenge constant, die Verbindung mag direkt oder indirekt, und zu wiederholten Malen geschehen. Dieser Satz ist durch die folgenden Versuche bewiesen.

Die Säure H_2O, SO_3 mit Ammoniak gesättigt, entwickelte 595,8 Wärmeeinheiten.

Die Säure $2H_2O, SO_3$ mit Ammoniak gesättigt, gab 518,9 Wärmeeinheiten, d. h. 76,9 Wärmeeinheiten weniger als die vorige Mischung. Diese Differenz ist aber gerade die Wärmemenge welche entwickelt wird, wenn H_2O, SO_3 in $2H_2O, SO_3$ übergeht.

Die Säure $3H_2O, SO_3$ mit Ammoniak gesättigt, gab 480,5, die Säure $6H_2O, SO_3$ mit Ammoniak gesättigt gab 446,2 Wärmeeinheiten.

Diese Resultate zusammengestellt geben folgende Tabelle:

Säure.	Wärmemenge entwickelt von				Summa.
	Ammoniak.		Wasser.		
H_2O, SO_3 . .	595,8	—	„	—	595,8
$2H_2O, SO_3$ . .	518,9	—	77,8	—	596,7
$3H_2O, SO_3$ . .	480,5	—	116,7	—	597,2
$6H_2O, SO_3$ . .	446,2	—	155,6	—	601,8
				Mittel	597,1.

Digitized by Google

Aehnliche Versuche wurden mit Kali angestellt. Die dabei angewandte Kalilösung war so verdünnt, dafs sie ferner mit Wasser vermischt keine Wärme mehr entwickelte.

Hier folgt die Zusammenstellung der Resultate:

Säure.	Wärmemenge entwickelt vom				Summa.
	Kali.		Wasser.		
H_2O, SO_3 . .	597,2	—	„	—	597,2
$2H_2O, SO_3$ . .	527,1	—	77,8	—	604,9
$3H_2O, SO_3$ . .	483,4	—	116,7	—	600,1
$6H_2O, SO_3$ . .	443,4	—	155,6	—	601,0
				Mittel	601,0.

Versuche mit Aetznatron und Kalk, ferner mit Salzsäure von verschiedenem Wassergehalte und Alkalien, gaben entsprechende Resultate.

Vergleichung zwischen den Angaben des Luft- und Quecksilberthermometers.

Die bisher gebräuchlichen Formeln und Tabellen zur Reduction der Angaben des Quecksilberthermometers auf das Luftthermometer sind durch die Auffindung des richtigern Ausdehnungscoëfficienten der trocknen Luft durch Rudberg unbrauchbar geworden, und dadurch ist eine wesentliche Lücke entstanden, welche Rudberg*) selbst ausgefüllt hat. Er giebt zur Reduction der Grade des Quecksilberthermometers auf Grade des Luftthermometers folgende Formel:

$$t = 1{,}002675\,T + \frac{0{,}25691}{(10)^4}\,T^2 - \frac{0{,}28366}{(10)^6}\,T^3$$

*) Berzelius Jahresbericht XIX. Jahrg. p. 45.

Digitized by Google

in welcher T die Grade des Quecksilberthermometers, t die des Luftthermometers bezeichnet.

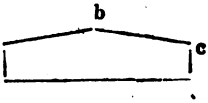
Hieraus erhält man folgendes Verhältnifs:

Quecksilberthermometer.	Luftthermometer.
— 36°	— 35,96
0	0
+ 50	+ 50,04
100	100
200	198,81
300	294,73.

Neue Interferenz-Apparate.

Die Entdeckung der Interferenzstreifen sind bekanntlich als ein Wendepunkt in der Entwickelung der optischen Theorien zu betrachten, denn sie haben der Wellentheorie den jetzt ganz unbezweifelten Sieg über die Emissionstheorie erfochten. Es ist defshalb im höchsten Grade wünschenswerth, diesen optischen Fundamentalversuch von allen experimentellen Schwierigkeiten möglichst befreit zu sehen.

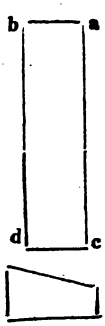
G. S. Ohm macht einen neuen zur Erzeugung von Interferenzstreifen dienenden Apparat bekannt (Poggendorff's Ann. Bd. XLIX. pag. 98), welcher als ein verändertes Interferenz-Prisma betrachtet werden kann. Die gewöhnlichen Interferenz-Prismen haben bekanntlich die beistehende Form



Die Flächen *ab* und *bc*, welche sich in der Kante *b* schneiden, und einen wenig von 180° abweichenden Winkel bilden, liefern die beiden interferirenden Lichtbündel. Ohm stellt solche Prismen folgendermafsen dar: Er sucht durch den Versuch an einer geschliffenen

Digitized by Google

Spiegelplatte eine Richtung zu bestimmen, in welcher die Spiegelplatte überall gleiche Dicke hat. (Wenn die beiden Oberflächen einer Spiegelplatte vollkommen eben und parallel wären, so würde jede in der Ebne des Spiegels gezogene Linie diese Eigenschaft haben, diefs ist jedoch nie der Fall.) Nach dieser Richtung schneidet man einen Streifen aus der Platte heraus. Es sey *abcd* ein solcher Streifen, welcher



in der ganzen Linie *ac*, sowie auch nach der Linie *bd* gleiche Dicke hat. Ist *bd* das dickere, *ac* das dünnere Ende, so wird die Platte im Durchschnitt die unter *abcd* gezeichnete Form haben. Der Schnitt *bd*, auf dessen Seite das Glas am dicksten ist, wird möglichst eben und fein abgeschliffen. Ist diefs geschehen, so schneidet man den Streifen parallel mit *cd* mitten entzwei; die beiden Stücke mit ihren dicken abgeschliffenen Seiten zusammengestellt, geben das Interferenzprisma.

Mit den eben beschriebenen Interferenzprismen beschäftigt, fand Ohm den *einfachsten* aller Interferenz-Apparate, den man sich ohne alle Mühe und Kosten leicht verschaffen kann. Jeder Streifen Spiegelglas (es mag dick oder dünn, weifs oder farbig seyn), der aufsen von einer ganzen Tafel abgeschnitten ist (in Spiegelfabriken kann man sie als Abfälle leicht erhalten, sie lassen sich leicht daran erkennen, dafs ihr Rand von Polirpulver noch roth ist), ist ohne Weiteres ein Interferenzprisma. Gerade der Rand liefert die Streifen. Beim Poliren nämlich rundet sich die äufsere scharfe Kante der Spiegelplatte dergestalt ab, dafs das durch diese abgerundete Strecke dringende Licht mehr nach Innen zu geworfen wird, als das durch andere Stellen der Spiegelplatte hindurchgegangene Licht; diese beiderlei Lichtantheile greifen daher in einander über und werden dadurch zur

Digitized by Google

Hervorrufung von Interferenzerscheinungen geschickt. Dabei schadet die krumme Gestalt der anpolirten Facette gar nichts, weil Licht, welches durch merklich ungleich dicke Glasschichten hindurchgegangen ist, nicht mehr zu interferiren vermag. Die mit diesem Apparat erhaltenen Interferenzstreifen sind schöner, als die auf irgend eine andere Art hervorgebrachten, nur erlaubt dieser Apparat keine weiteren Modificationen des Versuchs.

Ueber die Irradiation.

Die *Irradiation* ist das Phänomen, vermöge dessen ein leuchtender Gegenstand, umgeben von einem dunkeln Raum, mehr oder weniger vergröfsert erscheint. Als Beispiel führt man gewöhnlich das Ansehn des Mondes an, wenn er sichelförmig erscheint, und zugleich der Rest seiner Scheibe durch schwache Beleuchtung von aschfarbigem Licht wahrzunehmen ist. Der äufsere Umrifs des leuchtenden Theils scheint dann gegen den dunkeln Theil einen starken Vorsprung zu machen, oder mit andern Worten, die Sichel scheint einer sehr merkbar gröfseren Scheibe anzugehören, als der Rest des Mondes. Dieses scheinbare Uebergreifen des Randes eines leuchtenden Gegenstandes, über den ihn umgebenden dunkeln Raum führt zu einer entgegengesetzten Täuschung für einen dunkeln Gegenstand auf hellem Grunde. Die Dimensionen dieses Gegenstandes scheinen verkleinert.

Plateau's Untersuchungen über Irradiation sind in deutscher Uebersetzung im ersten Ergänzungsband zu Poggendorff's Annalen publicirt worden. Jene Abhandlung beginnt mit einer historischen Einleitung. — Eine Täuschung der angedeuteten Art scheint auf alle Messungen der schein-

Digitized by Google

baren Durchmesser der Himmelskörper einen Einfluſs ausüben zu müssen. Auch hat das Phänomen den Scharfsinn der Astronomen vielfach beschäftigt, allein was merkwürdig ist, die Beobachtungen bieten in dieser Hinsicht groſse Abweichungen dar. Die einen scheinen einen merklichen Einfluſs der Irradiation anzudeuten, die andern von den daraus entspringenden Fehlern gänzlich frei zu seyn. Daher denn der Zwiespalt in der Meinung der Astronomen, sogar über das Daseyn der Irradiation. Einige geben es zu, andere läugnen es. Plateau hat aufser Zweifel gesetzt, dafs die Irradiation wirklich existirt, dafs sie eine der am leichtesten festzustellenden Gesichtserscheinungen ist, dafs sie sogar mit Genauigkeit gemessen werden kann und dafs, wenn sie bei den mit astronomischen Instrumenten gemachten Beobachtungen zuweilen ihren Einfluſs nicht mehr gezeigt hat, dieſs von leicht erklärlichen Umständen herrührt.

Schon den Alten war die Irradiation bekannt. Die erste vernünftige Erklärung gab Keppler im Jahr 1604, indem er die Ursache der Erscheinung in das Auge selbst versetzt.

Wenn nach Keppler's Meinung ein leuchtender Punkt jenseits einer gewissen Entfernung gebracht wird, so vereinigen sich die vom Auge aufgenommenen Strahlen, ehe sie die Netzhaut erreicht haben, gehen dann wieder auseinander und malen auf der Netzhaut nicht einen Punkt, sondern eine kleine Scheibe. Zur Zeit Keppler's lehrte man über die Verrichtungen der verschiedenen Theile des Auges und über den Gang der Strahlen in demselben nur die gröbsten Irrthümer. Er warf zuerst die gröbsten Ungereimtheiten über den Haufen, indem er die wahren Grundsätze des Sehens aufstellte. Wenn er sich bei der Irradiation irrte, so geschah es, weil er die Eigenschaft eines wohlgebildeten Auges, sich den verschiedenen Entfernungen der

Digitized by Google

Gegenstände anzubequemen, nicht deutlich kannte; man begreift dieſs leicht: seine eignen Augen waren schlecht. Obwohl unzulässig, ist dennoch seine Erklärung der Irradiation als ein neuer Zug seines Genies anzusehen.

Galiläi erkannte die wahren Gesetze des Phänomens der Irradiationserscheinungen; er fand nämlich, dafs sie wächst mit der Helligkeit des Gegenstandes, mit der Dunkelheit des Grundes, dafs sie für kleine Gegenstände verhältnifsmäfsig gröfser ist, als für grofse. Seine Erklärung aber ist falsch; er hält sie von gleicher Natur mit jenen langen Lichtstreifen, welche man von den obern und untern Theilen eines hellen Gegenstandes ausgehen sieht, wenn man die Augen theilweise schliefst.

Gassendi giebt als Grund der Irradiation die Erweiterung der Pupille im Dunkeln an. Die Erweiterung der Pupille hat nach seiner Meinung eine Vergröfserung des Bildes auf der Netzhaut zur Folge, welche Ansicht bekanntlich durchaus falsch ist. Uebrigens stellte Gassendi manche brauchbare Beobachtungen über die Irradiation an. Er mafs z. B. den Durchmesser des Mondes mitten in der Nacht und am hellen Tage, und fand ihn in der Nacht um 2,5 Minuten gröfser. Diese Messungen stellte er ohne ein vergröfserndes Instrument an.

Descartes war der erste, welcher die Irradiation durch eine Ausbreitung des Eindrucks auf der Netzhaut erklärte.

Je mehr sich die Fernrohre vervollkommneten, desto mehr wurde die Existenz der Irradiation bezweifelt, weil Messungen mit den besten Instrumenten gemacht, ganz vom Einflusse der Irradiation frei waren. Mit einem guten Fernrohre gemessen, findet man den Durchmesser des Mondes bei Tag und Nacht gleich; die Scheibe der Venus und des Merkurs findet man gleich grofs, sie mag hell vor dem dunkeln Himmel stehn oder dunkel vor der hellen Scheibe

Digitized by Google

der Sonne, wie bei einem Durchgang dieser Planeten. Solche Resultate erregten Zweifel an dem Daseyn der Irradiation, sie sind aber die nothwendige Folge einer richtigen Theorie. Der Winkelwerth der Irradiation ist nämlich ganz derselbe, der betrachtete Gegenstand mag nun grofs oder klein seyn, das Fernrohr vergröfsert nur den wirklichen Gegenstand, aber nicht die Irradiation; der Winkeldurchmesser des Mondes beträgt ohne Irradiation ohngefähr 30′; nimmt man nach Gassendi die Gröfse der Irradiation zu 2,5′ an, so beträgt sie also ohngefähr $\frac{1}{12}$ des wahren Durchmessers. Wenn aber durch gute Fernrohre der Mond 100, 200, 300 Mal vergröfsert erscheint, so wird dieselbe Irradiationsgröfse nur noch $\frac{1}{1200}$, $\frac{1}{2400}$, $\frac{1}{3600}$ von dem Durchmesser des Mondes, also eine sehr kleine, fast verschwindende Gröfse seyn. Diefs ist jedoch nicht der einzige Umstand, welcher den Einfluſs der Irradiation bei Fernröhren verringert. Mit der Vergröfserung hängt eine Verminderung der Lichtstärke zusammen, und mit der Lichtstärke nimmt auch die Stärke der Irradiation ab. Nimmt man aufserdem noch an, dafs die Augen der Beobachter wenig für Irradiation empfindlich waren, so begreift man leicht, dafs ihre mit guten Fernröhren gemachten Beobachtungen von allen Fehlern der Irradiation frei waren.

Gehn wir nun zur Sache selbst über.

Ein einfacher, leicht anzustellender Versuch, welcher die Irradiation aufser Zweifel setzt, ist folgender:

Die obere Hälfte einer Pappscheibe von 20 Cm. Höhe und 15 Cm. Breite überziehe man mit weifsem Papier, während die untere schwarz angestrichen wird. Die obere Hälfte theilt man durch einen schwarzen Streifen von $\frac{1}{2}$ Cm. Breite,

Digitized by Google

die untern durch einen weifsen von gleicher Breite, so dafs der helle Streifen in der Verlängerung des dunkeln liegt. Diesen Apparat stelle man neben einem Fenster auf, so dafs er wohl beleuchtet ist, entferne sich 4 — 5 Meter davon, so wird der weifse Streifen beträchtlich breiter erscheinen, als der schwarze. Noch augenfälliger kann man die Erscheinung machen, wenn man die weifsen Felder und den weifsen Streif ausschneidet, und den Apparat an einer der obern Scheiben eines Fensters befestigt, so dafs man durch ihn nach dem Himmel sehen kann.

Wenn man auf einem Stück Pappe, von gleichen Dimensionen mit dem eben erwähnten, drei Abtheilungen weifs läfst, wie in beistehender Fig. 2, die eine Abtheilung aber schwärzt, alsdann die obere weifse Hälfte durch die Linie *ad* theilt, so dafs *ad* die Verlängerung der Grenzlinie *dc* der geschwärzten Abtheilung bildet, so wird bei gehöriger Aufstellung und aus gehöriger Entfernung betrachtet, das Ganze das Ansehen der Fig. 3 haben. Die Seite *dc* des schwarzen Rechtecks scheint nämlich nach *d'c'* verschoben, so dafs die Verlängerung wie *ad* in den weifsen Raum zu fallen scheint. Daraus folgt, dafs der weifse Raum *bcde* Fig. 2, vermöge seiner Irradiation mehr über das schwarze Rechteck weggreift, als der weifse Raum *abdf* über den schwarzen Streifen. Dieser Unterschied mufs nothwendig der Gegenwart des weifsen Raums *abgh*, auf der andern Seite des Streifens *ad* zugeschrieben werden, denn wenn man auch diesen Raum schwärzte, so würde das Uebergreifen des weifsen Raums *fadb* dem des Raums *dbec* gleich seyn, d. h., der weifse Raum *fdab* würde bis in die

Fig. 2.

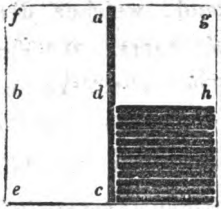
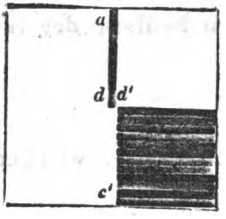


Fig. 3.



Digitized by Google

Verlängerung von *b' c' Fig.* 3 ausgedehnt erscheinen. Es führt uns diefs zu folgendem allgemeinen Satz:

Zwei gegenüberliegende und hinreichend genäherte Irradiationen erleiden beide eine Schwächung. Diese Schwächung ist um so beträchtlicher, als die Ränder der hellen Räume, von denen die Irradiationen ausgehn, näher beisammen liegen.

Eine Folge des eben angeführten Gesetzes ist es auch, dafs ein schwarzes Dreieck auf hellem Grunde so erscheint, als wenn seine Seiten nicht gerad, sondern nach Innen eingebogen wären. Dieser Art von Neutralisation zweier benachbarten Irradiationen verdanken wir es auch, dafs wir selbst bei Sonnenschein die zartesten Striche, selbst der feinsten Schrift unterscheiden, ein Haar gegen den Himmel gehalten wahrnehmen können.

Die jetzt herrschende Theorie leitet die Irradiation davon ab, dafs der Eindruck von einem leuchtenden Gegenstand sich auf der Netzhaut ein wenig über die Grenzen des geradezu von dem Licht des Gegenstandes getroffenen Raumes ausbreitet.

Das Princip der Continuität, auf welchem diese Theorie beruht, ist so einfach, dafs, wenn die Irradiation nicht schon bekannt wäre, man sie a priori voraussehen könnte. Gesetzt, es werde ein leuchtender oder erleuchteter Gegenstand auf einem vollkommen schwarzen Grunde unverwandt betrachtet. Das von diesem Gegenstand ausfliefsende Licht wird ein bestimmtes Stück der Netzhaut treffen, und der Rest des Organs wird durchaus keine unmittelbare Erregung erleiden. Ist es aber denkbar, dafs die Theile der Netzhaut, welche den direkt erregten Theil zunächst umgeben, in völliger Ruhe bleiben? Man wird also a priori zu dem Glauben geführt, dafs rings um das Bild des Gegenstandes sich etwas zeigen müsse, welches den allmähligen Uebergang macht

Digitized by Google

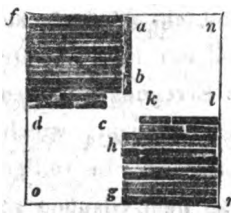
zwischen dem Erregungszustande des, der direkten Einwirkung des Lichts unterworfenen Theils, der Netzhaut und dem Ruhezustande der entfernteren Theile.

Die Irradiation wäre also in Bezug auf den *Raum*, was die bekannte Erscheinung des Beharrens der Eindrücke auf die Netzhaut für die *Zeit* ist. Einerseits *beharrt* der Eindruck auf die Netzhaut noch einige Augenblicke, wenn dieselbe, *nachdem* sie eine gewisse Zeit hindurch dem Lichte eines Gegenstandes ausgesetzt war, plötzlich dieser Einwirkung entzogen wird. Andrerseits *breitet* sich der Eindruck rings um das Bild des Gegenstandes *aus, während* die Netzhaut der Einwirkung des von diesem Gegenstande ausgehenden Lichtes unterworfen ist. Beide Erscheinungen wären demnach Resultate eines einfachen Gesetzes der Stetigkeit, vermöge dessen, wenn ein Theil des Organs aus seinem Normalzustande gerissen ist, der daraus hervorgehende dynamische Zustand weder augenblicklich aufhören, noch unmittelbar an einen Zustand gänzlicher Ruhe grenzen kann.

Eine Thatsache, welche die Rechtmäfsigkeit dieser Schlüsse unterstützt, ist folgende:

Die Irradiation nimmt zu mit der Dauer der Betrachtung des Gegenstandes.

Davon kann man sich durch folgenden Versuch überzeugen: Auf eine weifse Karte von den Dimensionen der schon gebrauchten, male man zwei schwarze Felder, und



zwar so, dafs der Rand *a b* ein Millimeter rechts, der Rand *g h* ein Millimeter links von der vertikalen Mittellinie der ganzen Karte liegt, so also, dafs die Kanten *a b* und *g h* zwei Millimeter von einander abstehn. In einer gewissen Entfernung wird es scheinen, als ob die Ränder *a b* und *g h* in einer geraden Linie lägen; fährt man nun

Digitized by Google

fort, den Apparat unverwandt zu betrachten, so hört diese Coincidenz auf, und man mufs sich demselben nähern, wenn sie wieder stattfinden soll. Die Gröfse der Irradiation wächst jedoch auf diese Weise nur bis zu einem Maximum, hat man dieses erreicht, so wächst sie nicht mehr, wenn man auch den Gegenstand noch länger unverwandt ansieht.

Die Irradiation ist bei verschiedenen Personen nicht gleich.

Läfst man verschiedene Personen sich vor dem zuletzt angeführten Apparat in solcher Entfernung aufstellen, dafs die Ränder *a b* und *c d* für das Maximum der Irradiation coincidiren, so wird diese Entfernung nicht für alle Personen gleich seyn. Plateau fand für drei verschiedene Personen diese Entfernungen wie folgt:

Erste Person	2,5	Meter.
Zweite „	5,0	„
Dritte „	12,0	„

Daraus ergeben sich folgende Winkelwerthe der Irradiationsmaxima:

Erste Person	1′ 22″
Zweite „	41′ —
Dritte „	17′ —

Genaue Messungen führten Plateau noch zu folgenden Resultaten:

Der Winkelwerth der Irradiation ist unabhängig von der Entfernung des Gegenstandes vom Auge; die absolute Breite also, welche wir der Irradiation beilegen, ist unter übrigens gleichen Umständen der Entfernung des Gegenstandes proportional.

Die Irradiation zeigt sich bei allen Entfernungen von der kürzesten des deutlichen Sehens, bis zu jeder.

Digitized by Google

Bei demselben Individuum und mit einem Gegenstand von derselben Helligkeit, schwankt die Irradiation von Tag zu Tag bedeutend.

Leider ist der Schlufs dieser schönen Arbeit in Poggendorff's Annalen noch nicht erschienen.

Fechner bestreitet (Poggend. Ann. Bd. L. pag. 193) Plateau's Theorie. Nach seiner Meinung hat das Auge durchaus nicht die Fähigkeit, sich allen Entfernungen des betrachteten Gegenstandes zu accomodiren, und er glaubt, zum Theil wenigstens, darin die Ursache der Irradiationserscheinungen zu finden. Fechner macht ferner darauf aufmerksam, dafs das von Plateau gefundene Gesetz, dafs zwei gegenüberliegende, hinlänglich genäherte Irradiationen sich gegenseitig schwächen, eher gegen als für Plateau's Ansicht spricht.

Ueber die Farben der Atmosphäre.

Wie überhaupt die alltäglichsten Erscheinungen oft am schwierigsten zu erklären sind, so ist es auch mit den manchfaltigen Farbenerscheinungen der Atmosphäre, besonders mit der Abendröthe. In der neuesten Zeit erst hat Forbes eine Erklärung gegeben, welche die gröfste Wahrscheinlichkeit für sich hat. (Pogg. Ann. Ergänzungsband I. p. 49.)

Forbes beginnt den citirten Aufsatz mit einer historischen Einleitung, an deren Schlufs er folgendes Resumé giebt:

Mit Ausschlufs der Theorie von Leonardo da Vinci und Goethe, welche die Farbe des Himmels einer Mischung von Licht und Schatten zuschreibt, und der von Muncke, welche sie zu einer blofsen optischen Täuschung machen

Digitized by Google

will, kommen die Hauptsätze, welche aufgestellt worden sind, auf drei zurück:

1) dafs die blaue Farbe des Himmels die von reiner Luft reflectirte sey, und alle übrigen Tinten desselben Abänderungen von zurückgeworfenem und durchgelassenem Lichte seyen. Diefs ist mehr oder weniger die Meinung von Mariotte, Bouguer, Euler, Leslie und Brandes.

2) Dafs die Farben des Himmels von schwebenden Dünsten entstehen, die, nach Art der dünnen Platten wirkend, Farben reflectiren und dann complementäre durchlassen. Diefs war Newton's Theorie, welche ganz oder theilweise von späteren Schriftstellern, namentlich von Nobili, angenommen ward.

3) Dafs eine Opalescenz und specifische Absorption, abhängig von der Natur und unbekannten Constitution schwebender Theilchen, die Ursache sey. Dieser Theorie in ihren verschiedenen Abstufungen finden wir zugethan: Fabri, Melvill, Delaval, Graf Maistre und Brewster.

Diese Ansichten sind so leicht vermischt, sind oft, selbst von ihren Anhängern, so sehr mifsverstanden, dafs es unmöglich ist, eine bestimmte Linie zwischen ihnen zu ziehen. Forbes zeigt, wie diese Theorien zum Theil unvollständig sind, und mehr oder weniger zu unwiderleglichen Schwierigkeiten führen. Wenn man auch annimmt, dafs die Himmelsbläue eine der Luft eigenthümliche Farbe ist, so zeigt doch die prismatische Zerlegung, dafs die Abendröthe nicht die complementare Farbe von jenem Blau ist.

Alle Schwierigkeiten scheinen nun durch Forbes Untersuchungen über die Farbe des Wasserdampfes gehoben. Diese machte er schon früher bekannt (Pogg. Ann. Bd. XLVII. p. 593). Der Inhalt ist im wesentlichen folgender: Zufällig stand Forbes neben einem Dampfwagen, der durch

Digitized by Google

sein Sicherheits-Ventil eine grofse Menge Dampf von hohem Druck entliefs; er sah von ohngefähr durch die aufsteigende Dampfsäule nach der Sonne, und ward überrascht, sie von sehr tief orangerother Farbe zu erblicken. Später beobachtete er dasselbe Phänomen und entdeckte dabei eine wichtige Abänderung desselben. Einige Fufs über dem Sicherheits-Ventil, zu welchem der Dampf herausbliefs, war dessen Farbe für durchgehendes Licht das beschriebene tiefe Orangeroth; in einer gröfseren Entfernung jedoch, wo der Dampf vollständiger verdichtet war, hörte die Erscheinung gänzlich auf. Selbst bei mäfsiger Dicke war die Dampfwolke durchaus undurchdringlich für die unmittelbaren Sonnenstrahlen, sie warf einen Schatten wie ein fester Körper, und wenn ihre Dicke sehr gering war, so war sie zwar durchscheinend, aber *durchaus* farblos.

Forbes stellte nun besondere Versuche über diesen Gegenstand an, indem er Dampf von verschiedenem Druck aus dem Ventil eines Dampfkessels entliefs und seine Farbe untersuchte; er kam dabei zu folgenden Resultaten:

1) Wasserdampf in reiner Gestalt ist farblos.

2) Die Orangefarbe des Dampfes für durchgehendes Licht scheint einer besonderen Stufe der Verdichtung anzugehören. Bei anfangender Verdichtung ist der Dampf farblos und durchsichtig, darauf durchsichtig und rauchroth, endlich wird er bei kleiner Dicke farblos, bei grofser vollkommen undurchsichtig.

3) Der Grad der Spannung scheint ohne Einfluſs auf diese Erscheinungen zu seyn.

4) Durch das Prisma untersucht, absorbirt die Farbe des Dampfes das violette Ende des Spectrums, gerade wie Salpetergas.

Diese Resultate nun wendet Forbes in seiner neueren

Digitized by Google

Arbeit zur Erklärung der Abendröthe an. Als reine, farblose, elastische Flüssigkeit, giebt der Dampf der Luft ihre gröfste Durchsichtigkeit. Im Uebergangszustande, wo er noch unsichtbar an Gestalt ist, läfst er einen gleichartigen orangerothen Schein durch, genau mit denselben Abstufungen, welche das salpetrigsaure Gas annimmt, d. h. Lohgelb, Orange, tief Orangeroth bis zum intensiven Rauchroth, und endlich in's Schwarze neigend; in diesem intermediären Zustande bringt er die Phänomene der Abendröthe hervor.

Dafs diese Ansicht die richtige ist, dafür spricht besonders die prismatische Analyse des Abendroth, denn es zeigt sich aller violetten und blauen Strahlen entblöst, was auch nach Forbes Versuchen für die Farbe des Wasserdampfes im intermediären Zustande der Fall ist.

Diese Theorie erklärt denn auch sehr gut, dafs das Abendroth weit brillanter ist als das Morgenroth, dafs Abendroth und Morgengrau die Anzeigen schönen Wetters sind. Gleich nach dem Temperaturmaximum des Tages und vor Sonnenuntergang fangen der Boden und die Luftschichten in verschiedener Höhe an, Wärme durch Strahlung zu verlieren. Diefs ist die Ursache der Ablagerung des Thaues. Bevor sich aber der Wasserdampf völlig verdichtet, durchläuft er jenen intermediären Zustand, welcher die Abendröthe erzeugt. Des Morgens ist es anders. Bei schönem Wetter sind die Schichten nahe der Erdoberfläche selbst in einem Zustande vollständiger Feuchtigkeit. Die Dämpfe, welche bei Umkehrung des Processes wahrscheinlich Farben erzeugt haben würden, steigen nicht eher auf, als bis die Wirkung der Sonne lange genug angehalten hat; unterdefs aber ist die Zeit des Sonnenaufgangs verstrichen. Das feurige Ansehn des Morgenhimmels, als Vorzeichen von schlechtem Wetter, rührt von der Anwesenheit eines solchen Ueber-

Digitized by Google

schusses an Feuchtigkeit her, dafs durch die Verdichtung in höheren Regionen wirklich Wolken entstehen, im Gegensatz mit der Tendenz der steigenden Sonne sie zu zerstreuen, und daher mufs es als Andeutung einer baldigen Fällung von Regen betrachtet werden.

Von einigen neuen Eigenschaften des elektrischen Lichtes in Bezug auf Phosphorescenz-Erregung.

Becquerel hat Versuche angestellt über die Phosphorescenz-Erregung elektrischer Funken (Pogg. Annal. Bd. XLIX. p. 543) und hat gefunden, dafs frisch geglühte Austerschalen durch die Radiation des elektrischen Lichts phosphorescirend werden. Biot äufserte darüber das Bedenken, es möge wohl diese Wirkung nicht von dem Theile der elektrischen Strahlung herrühren, welcher auf der Netzhaut die Lichtempfindung hervorbringt, sondern von einem andern, ebenso wie die Wärmestrahlung, die von glühenden Körpern gleichzeitig mit Licht ausgesandt wird, sich von diesem unterscheide. Um diefs zu ermitteln, stellten Biot und Bequerel gemeinschaftlich Versuche an. Sie fanden, dafs das elektrische Licht, wenn es durch Glasplatten gegangen war, entweder gar keine, oder doch nur in sehr geringem Maafse Phosphorescenz erregte, obgleich das Glas vollkommen durchsichtig war, während es durch Bergkrystall- und Gypsplatten gegangen, seine Phosphorescenz erregende Eigenschaft nicht verlor.

Digitized by Google

Ueber das Licht, welches beim Zusammenschlagen zweier Kieselsteine entsteht.

Eine hinreichend schnell bewegte Scheibe, welche sectorenweise und in gehöriger Ordnung mit den Farben des Spectrums bemalt ist, erscheint bekanntlich bei gewöhnlichem Tageslicht gesehen, graulich-weifs. Beleuchtet man aber die rotirende Scheibe im Dunkeln durch einen intensiven elektrischen Funken, so erblickt man die Scheibe mit ihren wohl unterscheidbaren Sectoren. Diefs hält nun Böttger (Pogg. Ann. Bd. XLIII. p. 655) für eine Eigenthümlichkeit des elektrischen Lichtes, und weil das durch Zusammenschlagen zweier Kieselsteine entstandene Licht dasselbe Phänomen zeigt, so schliefst er, dafs dieses Licht elektrischer Natur sey. Diesen Schlufs bestreitet Doppler, (Pogg. Ann. Bd. XLIX. p. 505) indem er zeigt, dafs dieselbe Erscheinung auch bei gewöhnlichem Tageslicht stattfindet, wenn nur der Eindruck auf das Auge kurz genug ist, wenn man z. B., während die Scheibe rotirt, das geschlossene Auge öffnet und rasch wieder schliefst.

Faraday's Untersuchungen über Elektricität.

In den früheren Jahrgängen dieser Annalen *) haben wir Faraday's Untersuchungen über Elektricität so ausführlich mitgetheilt, als diefs zum allgemeinen Verständnifs dieser wichtigen Forschungen erforderlich und den Grenzen unserer Zeitschrift angemessen ist; das hier Folgende mufs

*) Bd. XVI. S. 113, und Bd. XVII. S. 7.

Digitized by Google

als eine Fortsetzung der eben erwähnten Mittheilung, sowie der von anderen Physikern in diesem Felde unternommenen Arbeiten betrachtet werden.

In der eilften Reihe *von Experimentaluntersuchungen über die Elektricität* *) beschäftigt sich Faraday mit der *Vertheilung* (Induction). Unter den mancherlei Wirkungen, welche man bei der Elektricität unterscheidet, möchte wohl die Vertheilung von ganz besonderer Wichtigkeit seyn. Sie scheint mit jeder elektrischen Erscheinung verknüpft und die genaue Kenntnifs ihres Wesens wäre defshalb ein grofser Fortschritt für die Elektricitätslehre. Faraday glaubt, dafs die gewöhnliche Vertheilung die Wirkung angrenzender Theilchen sey, und nicht eine *actio in distans*, wie man bisher annahm.

Faraday beginnt seine Untersuchung damit, zu zeigen, dafs man keinem Körper eine absolut elektrische Ladung geben könne, d. h., dafs kein Körper eine Ladung annehmen könne, ohne gleichzeitig durch Vertheilung die entgegengesetzte Elektricität in vollkommen gleichem Betrage zu binden. Da diefs jedoch eine längst bekannte Thatsache ist, so möchte es wohl unnöthig seyn, hier alle, zum Theil umständlichen Versuche zu beschreiben, welche Faraday zur Bestätigung dieser Wahrheit anstellte.

Als eine Hauptstütze für die Ansicht, dafs Vertheilung die Wirkung angrenzender Theilchen sey, betrachtet Faraday die, wie er glaubt, von ihm bewiesene Thatsache, dafs Vertheilung in *krummen Linien* stattfinden könne. Auf eine vertikalstehende Schellackstange von 0,9 Zoll Durchmesser wurde eine Messingkugel von 1″ Durchmesser gelegt. War der Schellack durch Reiben negativ erregt, so wurde die Kugel durch Vertheilung positiv, wenn man die abge-

*) Poggendorff's Annalen Bd. XLVI. S. 1.

Digitized by Google

stofsene negative Elektricität in den Boden ableitete. Hält man nun nahe über den obersten Punkt der Messingkugel einen kleinen isolirten Leiter *b*, bringt man ihn mit dem Boden in Verbindung, so wird er sich ebenfalls durch Vertheilung laden. Hebt man nun die Verbindung von *b* mit dem Boden wieder auf, so zeigt *b* am Elektrometer geprüft, ebenfalls positive Elektricität, wie die Messingkugel. Die negative Elektricität des Schellacks hat also *b* durch Vertheilung positiv gemacht, obgleich sich beide Körper nicht durch eine gerade, durch Luft gehende Linie verbinden lassen, weil die positive Messingkugel zwischen *b* und der Schellackstange liegt. Faraday meint defshalb, die Vertheilung habe um die Messingkugel herum in krummen Linien stattgefunden.

Faraday's Versuch würde erst dann die Vertheilung in krummen Linien beweisen, wenn er bewiesen hätte, dafs die Erscheinung im Widerspruch mit der bisherigen Theorie stehe.

Um weitere Beweise für seine Ansicht zu finden, dafs nämlich Vertheilung die Wirkung angrenzender Theilchen sey, sucht Faraday nun die Frage zu beantworten, ob die verschiedenen dielektrischen Körper (d. h. diejenigen, durch welche hindurch die Vertheilung stattfindet) einen Einfluſs auf den Grad der durch sie stattfindenden Vertheilung ausüben. Faraday glaubt, durch seine Versuche solche *specifische* Unterschiede bewiesen zu haben. Diese Versuche beweisen wenigstens, dafs wenn zwei Metallflächen durch eine Schellackplatte getrennt sind, wenn die eine Metallfläche geladen wird und auf der andern durch Vertheilung die entgegengesetzte Elektricität sich anhäuft, dafs alsdann die Bindung der Elektricität auf den Metallflächen weit vollständiger ist, als wenn man unter übrigens gleichen Umständen statt der Schellackplatte eine gleich dicke Luftschicht

Digitized by Google

als vertheilendes Medium anwendet. Diefs Resultat kann aber auch das Resultat der Ladung des Schellacks seyn. Ein Theil der auf den Metallbelegen angehäuften Elektricität dringt nämlich, wie diefs Faraday kurz vorher selbst gezeigt hat, in die Masse des Schellacks ein und haftet so fest in derselben, dafs wenn man durch leitende Verbindung der gegenüberstehenden Metallbelege den Apparat entladen hat, die gegenüberstehenden Schellackoberflächen doch noch etwas mit den entgegengesetzten Elektricitäten geladen bleiben. Erst nach einiger Zeit tritt die Ladung wieder in die Metallbelege zurück (Rückladung der Leidner Flasche).

Das Vertheilungsvermögen der Luft fand Faraday ganz unabhängig von dem Grad ihrer Verdünnung oder Verdichtung; ebenso fand er das Vertheilungsvermögen gleich für alle Gasarten. Ohne Vorurtheil betrachtet, sprechen aber diese Resultate sehr deutlich gegen Faraday's Ansicht, denn wenn die Vertheilung die Wirkung angränzender Theilchen ist, so kann es unmöglich einerlei seyn, ob bei gleicher Entfernung der beiden Metallplatten viel Luftmoleküle sich zwischen beiden befinden oder wenig, d. h., ob die Luft in verdichtetem oder verdünntem Zustand zwischen denselben sich befindet.

Die zwölfte Reihe (Poggendorff's Annalen Bd. XLVII S. 33—55, 271—289 und 529—562) handelt von den verschiedenen Arten der Entladung.

Leitung und Isolation hängt nach Faraday's Ansicht von derselben Molekularkraft des betreffenden dielektrischen Mittels ab, beide sind die äufsersten Grade eines gemeinsamen Zustandes. Auch bei Metallen findet eine Verzögerung des Uebergangs statt. Auch die Entladung durch leitende Metalle ist die Folge vorhergegangener Vertheilung.

Elektrolytische Entladung ist eher ein Effekt, der bei einer gewissen Klasse von Körpern zu den bereits betrachte-

Digitized by Google

ten der Vertheilung und Isolation noch hinzutritt, als ein davon unabhängiger. Vertheilung ist auch hier die nothwendige Vorläuferin der Entladung. Die Vertheilung versetzt die Theilchen des Elektrolyts in einen Polarisationszustand, und die elektrolytische Zersetzung beginnt, wenn dieser Zustand eine gewisse Intensität erreicht hat.

Die zerreifsende Entladung umfafst die Fälle der Entladung durch *Funken*, *Lichtbüschel* und durch das *Glimmen*.

Wenn zwei Leiter durch einen Isolator (gewöhnlich Luft) getrennt und mit den entgegengesetzten Elektricitäten geladen sind, so befinden sich die Theilchen des dielektrischen Mittels, durch welches hin die Vertheilnng stattfindet, wie schon erwähnt, in einem Polarisationszustand, und die Spannung dieses Zustandes steigt, wenn die Vertheilungswirkung zunimmt, bis endlich, wenn die Spannung der Theilchen den höchsten Grad erreicht hat, den sie ohne Umsturz der ganzen Anordnung ertragen können, eine Entladung eintritt. In verdünnter Luft schlägt der Funken leichter über, weil in der verdünnten Atmosphäre weniger dielektrische Theilchen da sind, und diese also schon durch eine geringere Elektricitätsmenge zur Entladungsintensität gebracht werden.

Versuche über die Schlagweite in verschiedenen Gasen zeigten, dafs das Isolationsvermögen verschiedener Gase sehr ungleich sey. So hat unter übrigens gleichen Umständen Salzsäuregas ein dreimal gröfseres Isolationsvermögen, als Wasserstoffgas und ein mehr als doppeltes, als Sauerstoff, Stickstoff und Luft. Während also das Vertheilungsvermögen aller Gase gleich und unabhängig ist von dem gröfseren oder geringeren Grad ihrer Dichtigkeit, ist das Isolationsvermögen für verschiedene Gase ungleich und von dem Grad ihrer Verdünnung abhängig.

Der *Lichtbüschel* ist die nächste Form der Zerreifsungs-

Digitized by Google

entladung, welche Faraday betrachtet. Auf den ersten Blick scheint der elektrische Lichtbüschel zusammenhängend zu seyn, allein Wheatstone's Untersuchungen (Poggend. Annal. Bd. XXXIV. S. 469) haben gezeigt, dafs er aus einer Reihe intermittirender Entladungen besteht, was auch aus dem Geräusche hervorgeht, welches die Büschelentladung begleitet. Der Lichtbüschel ist gewöhnlich eine Entladung zwischen einem Leiter und Luft. Wenn das Ende eines elektrischen Stabes in die Mitte eines Zimmers hineinragt, so findet zwischen ihm und den Zimmerwänden quer durch die Luft eine Vertheilung statt. Die Lufttheilchen am Ende des Stabes werden dadurch aber höher polarisirt, als an irgend einer anderen Stelle des Stabes, defshalb finden hier die successiven Entladungen statt. Die Ladung kann sich jenseits der sichtbaren Theilchen ausdehnen, nur ist sie hier im Maximum; sie leuchten, weil viel Elektricität von ihnen zu anderen Theilchen übergeht.

Büschel und Funken gehen allmählig in einander über. In verdünnter Luft sind die Büschelerscheinungen besonders schön. Ueberhaupt zeigten sich hier, wie bei der Funkenentladung in verschiedenen Gasen *specifische* Charaktere, was eine Relation zu den Theilchen dieser Körper anzeigt.

Am Ende der zwölften Reihe beginnt Faraday die Verschiedenheit der Entladung an der positiven und negativen leitenden Fläche zu untersuchen und setzt diese Untersuchung in der dreizehnten Reihe (Poggend. Annal. Bd. XLVIII. S. 269 — 287, 421 — 461 und 514 — 539) fort. Er gelangt zu dem Resultate, dafs wenn zwei gleiche in Luft befindliche kleine Flächen elektrisirt sind, die eine positiv, die andere negativ, die negative bei einer etwas geringern Spannung, als die positive sich gegen die Luft entladen kann, und dafs, wenn eine Entladung stattfindet, in jeder Zeit weit mehr von der positiven, als von der nega-

Digitized by Google

tiven Fläche übergeht, oder mit andern Worten, wenn die in Büschelform sich entladende Elektricität negativ ist, so sind die Büschel zahlreicher, enthalten aber weniger elektrische Kraft, als wenn sie positiv ist. Ebenso verhält es sich mit den Funken.

Diejenige Form der zerreifsenden Entladung, die als ein *Glimmen* erscheint, entsteht durch Verkleinerung der ladenden Fläche. Mit einem Metallstab von 0,2 Zoll Durchmesser läfst es sich sehr leicht hervorbringen. *Verdünnung der Luft* begünstigt das Glimmphänomen aufserordentlich. *Verstärkung der Kraft der Maschine* bewirkt, dafs die zugerundeten Stabenden, welche, wenn die Maschine nur schwach wirkt, nur Lichtbüschel geben, das Glimmen hervorbringen.

Niemals gelang es, das Glimmen in sichtbar intermittirende Elementarentladungen zu zerlegen, was darauf hindeutet, dafs das Glimmen von einer ununterbrochenen Ladung oder Entladung der Luft herrührt.

Das Glimmen ist immer von einem Winde begleitet, welcher gewöhnlich von dem glimmenden Theil her bläst. Oft war es möglich, zu bewirken, dafs das Ende eines Stabes, welches für sich allein ein Luftbüschel erzeugte, vorzugsweise ein Glimmen gab, blofs dadurch, dafs man an diesem Ende die Bildung eines Luftstroms unterstützte.

Wenn man das zugerundete Ende eines 0,15 Zoll dicken Metallstabs einen guten, negativen Büschel geben läfst, so wird die Annäherung eines kleineren Endes ihm gegenüber bei einem gewissen Abstande den Büschel verkleinern und an dem durch Vertheilung positiven Draht ein Glimmen hervorbringen; in der Mitte befindet sich eine dunkle Stelle. Diese und ähnliche Erscheinungen veranlassen Faraday zu der Ansicht, dafs auch eine *dunkle* Entladung durch Luft stattfinden könne.

Die letzte Art der Entladung, welche Faraday be-

Digitized by Google

trachtet, ist die, welche durch das Fortwandern der geladenen Theilchen bewirkt wird. In Fällen von Lichtbüscheln und Glimmungen vereinigt sie oft ihre Wirkung mit der zerreifsenden Entladung.

In der vierzehnten Reihe (Poggend. Annal. Ergänzungsband I. S. 249) spricht Faraday etwas deutlicher seine Ansichten über die Natur der elektrischen Kräfte aus. Er sagt daselbst:

Alle Theilchen, sowohl von isolirenden als leitenden Substanzen sind als Ganze Leiter.

In ihrem Normalzustand sind sie nicht polar, werden es aber durch den Einflufs benachbarter geladener Theilchen. Die polarisirten Theilchen befinden sich in einem Zwangszustand, aus welchem sie in ihren natürlichen Zustand zurückzukehren suchen.

Die einzelnen Theilchen können, da sie als Ganze Leiter sind, leicht geladen werden. Die Theilchen können sich ihre Polarkräfte mehr oder weniger leicht mittheilen. In denen, welche es weniger leicht thun, müssen die Polarkräfte auf einen höhern Grad steigen, bevor Uebertragung oder Mittheilung stattfindet. Leichte Mittheilung der Kräfte zwischen angrenzenden Theilchen macht die *Leitung*, die schwierige aber *Isolation* aus.

Die Theilchen eines isolirenden Dielektricums, welches unter Vertheilung steht, kann man sich etwa wie eine Reihe isolirter Conduktoren vorstellen.

In starren Körpern, wie Glas, Schellack u. s. w. scheinen die Theilchen nach allen Richtungen hin gleich gut polarisirt werden zu können.

Bei Körpern, welche Elektrolyte sind, polarisiren sich die Theilchen gerade so, wie bei einem andern Dielektricum, so lange sich das Elektrolyt im festen Zustande befindet, sobald es aber flüssig wird, halbiren sich die polarisirten

Digitized by Google

Theilchen; die beiden Hälften, deren jede im Zustand hoher Ladung ist, wandern auswärts, bis sie andere Theilchen in entgegengesetztem Zustand antreffen, mit denen sie sich unter Neutralisation ihrer chemischen, d. i. elektrischen Kräfte verbinden, um wiederum zusammengesetzte Theilchen zu bilden, die sich abermals als Ganze polarisiren.

Auch von der *magnetischen* Kraft glaubt Faraday, dafs sie durch Vermittlung angränzender Theilchen in die Ferne wirke, ähnlich, wie er sich den Hergang der Vertheilung vorstellte. Alle Versuche aber, welche er anstellte, um einen experimentellen Beweis für seine Ansicht zu finden, schlugen fehl.

Ueber die Eigenschaften der gebundenen Elektricität.

Wenn man einen isolirten metallischen Leiter *A B* einem elektrisirten Körper nähert, so wird, nach den allgemein angenommenen Gesetzen der Vertheilung,

A *B*

das dem elektrischen Körper genäherte Ende *A* die entgegengesetzte, das andere Ende *B* die gleichnamige Elektricität zeigen. Ist der elektrisirte Körper mit $+E$ geladen, so mufs der isolirte Leiter *A B* $-E$ in *A* und $+E$ in *B* zeigen. Nach Biot beweist man dieſs durch den Versuch, indem man an einem isolirten hohlen Metallcylinder *A B* in *A* und *B* Pendel aufhängt; diese sollen bei Annäherung des elektrischen Körpers divergiren, und zwar die bei *A* mit der entgegengesetzten, bei *B* mit der gleichnamigen *E* des genäherten Körpers. In dieser Form aber gelingt der Versuch nicht; dieses Mifslingen erregte selbst Zweifel an der Richtigkeit des Gesetzes, welches den

Digitized by Google

Versuch beweisen sollte. Es würde zu weit führen, weiter über den Streit zu berichten, der sich hierüber entspann, namentlich da durch ein sinnreiches Verfahren von Riefs (Pogg. Ann. Bd. XLVII. pag. 642) jeder Zweifel darüber gehoben ist. Riefs änderte den Biot'schen Fundamentalversuch folgendermaafsen ab: Ein 5 Zoll langer 3 Linien dicker Metalldraht AB wurde an einem isolirenden Handgriff von Schellack befestigt, und bei A und B Hollundermarkpendel angebracht. Hält man AB in vertikaler Stellung über einen negativ elektrischen Körper C, so werden beide Pendel vom Stab abgestofsen, und zwar ist das bei A mit $+E$, das bei B mit $-E$ geladen *).

Dieser Versuch ist frei von experimentellen Schwierigkeiten.

Damit wäre nun die Sache eigentlich abgemacht, allein Knochenhauer bringt (Pogg. Ann. Bd. XLVII. p. 444.), durch den Aufsatz von Riefs veranlafst, noch ein Bedenken über die Eigenschaften der gebundenen Elektricität vor, welches mit dem eben besprochenen Gegenstand eigentlich

*) Der verstorbene Professor Schmidt zu Gieſsen hatte diesen Versuch schon vor länger als 10 Jahren auf eine äufserst sinnreiche, alle Zweifel entfernende Weise angestellt. Ein horizontalstehender isolirter Leiter, der an jedem seiner Enden ein Paar elektrischer Pendel an nicht isolirenden Fäden trägt (also gerade so, wie es Biot angiebt), wird einer Leidner Platte gerade so genähert, wie Biot ihn dem elektrischen Körper näherte. Nun wird die Platte geladen; natürlich divergiren die Pendel nicht, weil die Elektricitäten auf den Platten sich gegenseitig binden, leitet man aber die Elektricität von derjenigen Platte, welche dem Pendeltragenden Leiter abgewendet ist, ab, so dafs die Elektricität der andern Belegung frei wird, so springen die beiden Pendelpaare auf der Stelle auseinander, und wie man sich durch einen genäherten Glasstab überzeugen kann, das eine Pendelpaar mit $+E$, das andere mit $-E$.

Digitized by Google

in gar keinem Zusammenhang steht; er verwahrt sich gegen Folgerungen, die Riefs aus seinen Versuchen nicht gemacht hat, und die sich überhaupt weder aus seinen Versuchen, noch aus seinem Raisonnement machen lassen. Der wesentliche Inhalt des citirten Aufsatzes von Knochenhauer ist folgender:

Wenn man der Aufsenfläche einer geladenen Leidner Flasche zwei an leinenen Fäden hängende Sonnenblumenmarkkügelchen nähert, so wird man sie auf keine Weise zur Divergenz bringen können. Der Grund davon ist leicht einzusehen: weil die entgegengesetzten Elektricitäten auf den beiden Belegen sich vollständig binden, so müssen sie natürlich alle Wirkung nach aufsen hin verlieren. In ihren Beziehungen nach *aufsen* ist die geladene Leidner Flasche ebenso wie *ein* Körper zu betrachten, in welchem beide Elektricitäten einander neutralisirt haben. Es ist diefs den bisherigen Ansichten über die Sache ganz conform.

Bringt man über einen elektrischen Harzkuchen in einiger Entfernung eine Glasscheibe, so wird diese, mit einem Stanniolstreifen ableitend berührt, nach einiger Zeit sich vollständig mit positiver Elektricität laden; diese Elektricität ist aber durch die des Harzkuchens gebunden, und defshalb werden die beiden Hollundermarkkügelchen, über die Glasscheibe gehalten, *nicht* divergiren; hebt man die Glasscheibe etwas, so gehen die Kügelchen mit gebundener — Elektricität auseinander; weil die Glastafel mehr + Elektricität enthält, als die Elektricität des Harzkuchens in gröfserer Entfernung binden kann, weil sie also freie + Elektricität enthält, welche durch Vertheilung die Kügelchen mit — Elektricität ladet. Allmählig aber fallen die Kügelchen wieder zusammen, weil die überschüssige + Elektricität der Glastafel nach und nach entweicht.

Digitized by Google

Bringt man, nachdem wieder alles im Gleichgewicht ist, die Glasplatte an ihre frühere Stelle, so divergiren die Kügelchen von Neuem und zwar mit + Elektricität. Auch dieſs ist leicht zu erklären. In der gröſseren Nähe kann die — Elektricität des Harzkuchens mehr + Elektricität in der Glastafel binden, die Glastafel muſs also wieder + Elektricität aufnehmen, um sich vollständig zu laden; dieſs kann aber erst nach einiger Zeit vollständig der Fall seyn. So lange die Glastafel noch nicht diejenige Quantität + Elektricität enthält, welche der Harzkuchen binden kann, wirkt die freie — Elektricität des Harzkuchens durch die Glastafel hindurch und treibt die Kügelchen mit gebundener + Elektricität auseinander.

Wir haben deſshalb diesen Versuch etwas ausführlich besprochen, weil er uns den oben erwähnten Versuch Faraday's erläutert, durch welchen er die Vertheilung in krummen Linien bewiesen zu haben glaubt. Der Hergang ist offenbar in beiden Fällen sehr ähnlich. Die auf den negativen Schellackcylinder gelegte Kugel ladet sich, ableitend berührt, mit + Elektricität. Auch das die Kugel berührende Ende des Körpers, durch welchen die — Elektricität der Kugel entweicht und + Elektricität ihr zugeführt wird, ist mit gebundener + Elektricität geladen. Sobald man diesen berührenden Körper wegnimmt, bleibt ein Ueberschuſs von — Elektricität im Schellack, und dieser Ueberschuſs wirkt vertheilend durch die Kugel hindurch, um in einem darüber gehaltenen Körper + Elektricität zu binden. In dem über die Kugel gehaltenen Körper wird man keine Spur von Ladung entdecken können, so lange die Kugel ableitend berührt ist.

Digitized by Google

Verminderung des Leitungsvermögens der Metalle durch Temperaturerhöhung.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf das elektrische Leitungsvermögen, hat Lenz ausführliche Versuche angestellt. Um eine Uebersicht seiner Versuche aufzustellen, theilt er folgende Tabelle mit (Pogg. Ann. Bd. XLV. p. 119):

	Leitungsvermögen für Elektricität bei		
	0°	100°	200°
Silber	136,25	94,45	68,72
Kupfer	100,00	73,00	54,82
Gold	79,79	65,20	54,49
Zinn	30,84	20,44	14,78
Messing . . .	29,33	24,78	21,45
Eisen	17,74	10,87	7,00
Blei	14,62	9,61	6,76
Platin	14,16	10,93	9,02

Das Leitungsvermögen des Kupfers bei 15° gleich 100 angenommen fand Lenz:

das Leitungsvermögen des Quecksilbers = 4,66
„ „ „ Antimons = 8,87
„ „ „ Wismuths = 2,58.

Elektrische Verzögerungskraft u. elektrisches Erwärmungsvermögen der Metalle.

Riefs hat als Resultat einer trefflichen Arbeit (Pogg. Ann. Bd. XLV. p. 19) über diesen Gegenstand folgende

Digitized by Google

Tabelle zusammengestellt, welche die Werthe der elektrischen Verzögerungskraft und des elektrischen Erwärmungsvermögens der verschiedenen Metalle enthält, Platin zur Einheit genommen.

	Verzögerungskraft.	Erwärmungsvermögen.
Silber	0,1043	0,1267
Kupfer	0,1552	0,1133
Gold	0,1746	0,2112
Cadmium	0,4017	„
Messing	0,5602	0,3861
Palladium	0,8535	„
Eisen	0,8789	0,7080
Platin	1	1
Zinn	1,053	1,570
Nickel	1,180	0,8727
Blei	1,503	2,876
Neusilber	1,752.	

Die erste Zahlenreihe giebt das Verhältnifs an, in welchem Drähte von denselben Dimensionen aber verschiedenen Stoffes, die Entladung einer elektrischen Batterie verzögern; die zweite Reihe das Verhältnifs der Temperaturerhöhungen, welche verschiedenartige Drähte derselben Dicke erfahren, wenn sie, Ende an Ende hintereinander befestigt, zugleich eine elektrische Batterie entladen.

Ueber die Wirkung elektrischer Entladungen auf die sie vermittelnden Metalle und Flüssigkeiten.

Wenn zwei Platinstreifen *a* und *b* in Wasser einander gegenüberstehend die Pole einer Voltaischen Säule gebildet

Digitized by Google

haben, so wird, wenn man sie nach Entfernung der Säule durch einen Metalldraht verbindet, auf kurze Zeit ein Strom in Cirkulation gesetzt, welcher der Richtung des primitiven gerade entgegengesetzt ist.

Diese Thatsache ist allgemein bekannt, und von Buff auf eine ebenso einfache als sinnreiche Weise erklärt worden*). Henrici hat Versuche bekannt gemacht, welche eine ganz analoge Thatsache für Reibungselektricität herausstellen**). Das Hauptresultat seiner Versuche ist folgendes: Wenn zwei Metalldrähte in einer Flüssigkeit einander gegenüberstehend die Entladung einer Leidner Flasche vermitteln, so also, dafs die Vereinigung der Elektricitäten durch die Flüssigkeit hindurch stattfinden mufs, so werden sie sogleich nach Entladung der Leidner Flasche eine elektrische Polarität zeigen, und in der Art, dafs, wenn man die beiden Metalldrähte durch einen Galvanometerdraht verbindet, die Galvanometernadel einen Strom anzeigt. Ging die positive Elektricität bei Entladung der Flasche vom Draht *a* durch die Flüssigkeit zum Draht *b* über, so wird nur der positive Strom durch den Galvanometerdraht von *a* nach *b* gehn.

Auffallende Stromstärke der Zink-Eisenkette.

Hr. Martyn J. Roberts hat die wichtige Entdeckung gemacht (Poggend. Ann. Bd. XXIX. pag. 532., Phil. Mag. Vol. XVI. pag. 142), dafs Zink mit Eisen combinirt in verdünnter Schwefelsäure einen Strom giebt, welcher unter gleichen Umständen weit stärker ist, als wenn man statt des

*) Diese Annalen Bd. XXXIV. pag. 133.

**) Poggend. Ann. Bd. XLVI. pag. 585.

Digitized by Google

Eisens, das weit negativere Kupfer anwendet. Poggendorff hat dieſs durch eigene Versuche bestätigt gefunden; er fand auch dasselbe Resultat, wenn er statt der verdünnten Schwefelsäure verdünnte Salpetersäure, Aetzkalilauge, Kochsalzlösung, u. s. w. anwandte. Die Zink-Eisenkette zeigte mit diesen Flüssigkeiten selbst eine Ueberlegenheit über Ketten von Zink und Silber, so wie Zink und Platin. (Pogg. Ann. Bd. L. p. 255.) Poggendorff erklärt dieſs durch den geringen *Uebergangswiderstand* in der Zink-Eisenkette. Allerdings ist die elektromotorische Kraft zwischen *Zink* und *Eisen* geringer, als die zwischen *Zink* und *Kupfer*, was schon daraus hervorgeht, daſs wenn man eine *Zink-Eisenkette* mit einer ähnlichen *Zink-Kupferkette* in entgegengesetztem Sinne verbindet, die *Zink-Kupferkette* jene überwältigt. Fechner hat aber gezeigt, daſs im Allgemeinen der Uebergangswiderstand für solche Metalle, die von der Flüssigkeit angegriffen werden, geringer ist; obgleich also die elektromotorische Kraft zwischen Zink und Eisen geringer ist, so kann eine solche Kette doch eine gröſsere Wirkung hervorbringen, weil der elektrische Strom weniger Hinderniſs beim Uebergang von Eisen zur Flüssigkeit zu überwinden hat, als beim Uebergang von Kupfer zur Flüssigkeit.

Wenn diese Ansicht die richtige ist, so muſs durch Einschaltung eines langen Multiplicatordrahtes die Wirkung der Zink-Eisenkette in einem stärkeren Verhältniſs geschwächt werden, als die der Kupfer-Zinkkette. Poggendorff hat den Versuch wirklich angestellt, indem er einen 50 Fuſs langen $\frac{1}{3}$ Linie dicken Neusilberdraht, dessen Leitungswiderstand dem eines gleich dicken 550 Fuſs langen Kupferdrahtes gleich kommt, einschaltete. Diese Einschaltung schwächte den Strom der *Zink-Kupferkette* im Verhältniſs von 100 : 18, jenen der *Zink-Eisenkette* im Verhältniſs von 100 : 13.

Digitized by Google

Bei hinreichender Länge des eingeschalteten Multiplicatordrahtes müfste es gelingen, die Wirkung der *Zink-Eisenkette* so zu schwächen, dafs sie nicht gröfser ist als diejenige, welche eine gleiche *Zink-Kupferkette* unter gleichen Umständen giebt. Den Versuch konnte Poggendorff aus Mangel eines Multiplicators, dessen Windungen eine sehr bedeutende Länge haben (16000 bis 20000 Fufs, wie ihn Fechner anwandte), nicht anstellen.

Für die Theorie hat die erwähnte Eisenkette defshalb noch besondern Werth, weil sie so klar das Daseyn und den Einflufs des noch von Mehreren bezweifelten Uebergangswiderstandes darthut.

Rechtfertigung der Contacttheorie.

Fechner hat als unermüdlicher Vertheidiger der Contacttheorie eine Reihe von trefflichen Arbeiten geliefert, welche dem Streit der beiden Theorien, der anfänglich der chemischen Theorie günstigern Erfolg zu versprechen schien, nun eine entschieden andere Richtung gegeben haben.

Fechner's Aufsatz „Rechtfertigung der Contacttheorie" findet sich in Poggend. Annal. Bd. XLII. S. 481. Er ist besonders gegen De la Rive's Einwürfe gerichtet und zeigt deutlich, dafs die Versuche, welche De la Rive als Beweise gegen die Contacttheorie anführt, im höchsten Grade unzuverlässig sind, indem Fechner bei Wiederholung derselben häufig ganz widersprechende Resultate erhielt, oder indem er zeigte, wie De la Rive wesentliche Umstände des Versuchs ganz übersehen hatte. Wir wollen hier nur die wichtigsten Argumente Fechner's hervorheben.

Digitized by Google

Zu den Erfahrungen, welche auf den ersten Anblick am schlagendsten zu Gunsten der chemischen Theorie sprechen, gehören folgende: Zink und Kupfer giebt ebensowohl in destillirtem Wasser als in concentrirter Schwefelsäure geschlossen, nur schwache elektrische Strömung, in verdünnter Schwefelsäure, also eine Mischung beider Flüssigkeiten, sehr starke. Da es nun nicht wahrscheinlich ist, dafs das eigenthümliche Leitungsvermögen der Flüssigkeiten durch ihre Mischung abgeändert wird, so bleibt, nach den Anhängern der chemischen Theorie, nichts übrig, als der mit Verdünnung der Schwefelsäure eintretenden verstärkten chemischen Wirkung und dadurch vermehrten Elektricitätsentwickelung den verstärkten Strom beizumessen. Obgleich man freilich nicht annehmen kann, dafs die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten durch ihre Vermischung vermehrt wird, so kann doch der verstärkte Effect davon abhängen, dafs mit zunehmender chemischer Wirkung auf die Metallplatten sich der Uebergangswiderstand vermindert. Dafs dem in der That so ist, zeigt folgender Versuch.

In einem Troge *A*, mit stark saurem Wasser gefüllt, befindet sich eine Zink- und eine Kupferplatte. An der Zinkplatte sowohl, als an der Kupferplatte ist ein Draht befestigt, von denen jeder mit einer Zinkplatte endigt. Diese beiden Zinkplatten sind in einen zweiten Trog *B* getaucht, der erst mit Wasser, dann mit rauchender Schwefelsäure und endlich mit verdünnter gefüllt war. Die Schliefsung der Kette war also nicht direkt durch metallische Verbindung hervorgebracht, sondern es war die Flüssigkeit im Troge *B* eingeschaltet. Die Stärke des Stroms wurde durch einen eingeschalteten Multiplicator gemessen. Bezeichnet man die Kraft des Stroms bei directer metallischer Schliessung mit 1000, so war sie bei Einschiebung des Zwischentroges,

Digitized by Google

wenn dieser mit Wasser gefüllt war . . . 0,8
„ „ „ rauchender Schwefelsäure 64
„ „ „ verdünnter Schwefelsäure 851.

Im Erregungstroge *A* war nichts geändert worden, die Aenderungen im Troge *B* konnten nur auf die Leitung Bezug haben, und somit beweist dieser Versuch, dafs bei der verdünnten Säure der Uebergangswiderstand geringer ist. Wir haben hier bei unveränderter Elektricitätserregung einen stärkern Strom, wenn die Kette durch verdünnte Säure geschlossen wird, als wenn dieſs durch concentrirte geschieht; daraus folgt aber auch, dafs darin, dafs ein Zinkkupferpaar in verdünnter Säure einen stärkeren Strom giebt, durchaus kein Beweis für eine stärkere Elektricitätserzeugung liegt.

Eine ähnliche Thatsache ist es, dafs Platin mit Gold weder in reiner Salpetersäure, noch in reiner Salzsäure einen merklichen Strom geben, wohl aber eine Mischung beider.

Ein ganz besonderes Gewicht legen die Vertheidiger der Contacttheorie auf einen Versuch, welcher unter dem Namen *Fechner's experimentum crucis* bekannt ist. Dieser vielfach besprochene Versuch besteht in Folgendem: Man disponire in einem Trog- oder Becherapparat eine paarige Anzahl Kupferzinkpaare so, dafs die eine Hälfte der Elemente einen entgegengesetzten Strom, als die andere hervorzubringen strebt. Alles sey mit Wasser gefüllt, so werden sich natürlich die entgegengesetzten Ströme compensiren und an dem schliefsenden Multiplicator keinen Ausschlag hervorbringen. Das Gleichgewicht aber besteht fort, wenn man in der einen Hälfte der Zellen eine beliebige Menge Salzsäure hinzugiefst. Fechner meint, es sey nicht wohl einzusehen, wie man diesen Erfolg mit der chemischen Theorie in Einklang bringen könne; nach der Contacttheorie ist die Erklärung leicht. Nach dieser nämlich wirkt die Zufügung der Salzsäure nur verstärkend, durch Vermin-

Digitized by Google

rung des in der Kette vorhandenen Leitungswiderstandes, und diese Verminderung kommt der Elektricität, welche sich durch den Contact in den Zellen ohne Säure entwickelt, ebenso zu gut, als der Elektricität der Plattenpaare, die sich unmittelbar in der sauren Flüssigkeit befinden.

Ungeachtet die Vermehrung der chemischen Wirkung bei der gewöhnlichen Kette einen sehr auffallenden Einfluſs zur Verstärkung ihrer Kraft äuſsert, so verliert sich doch dieser vortheilhafte Einfluſs um so mehr, je gröſser der Widerstand des schlieſsenden Leiters wird. So stieg z. B. die Stromkraft einer Kette bei Schlieſsung mit kurzem und dickem Draht durch Zufügung von Säure im Verhältniſs von 1 : 191. Als derselbe Versuch unter sonst ganz gleichen Umständen aber bei Schlieſsung mit einem sehr langen dünnen Draht wiederholt wurde, stieg die Kraft durch die gleiche Verstärkung der Flüssigkeit nur im Verhältniſs von $1 : 1\frac{1}{3}$. In der chemischen Theorie findet sich kein Grund, warum das *Verhältniſs* des Kraftzuwachses nicht in beiden Fällen dasselbe seyn sollte. Nach der Contacttheorie, nach welcher durch Verstärkung der Flüssigkeit nicht die Menge der entwickelten Elektricität vermehrt, sondern nur ein Theil des in der Kette befindlichen Leitungswiderstandes vermindert wird, findet hier gar keine Schwierigkeit statt, da die Verminderung eines Theils des gesammten Leitungswiderstandes um so mehr an Einfluſs zur Verstärkung der Kraft der Kette verlieren muſs, je weniger er im Verhältniſs zum übrigen Theile des Widerstandes der Kette beträgt.

An diesen Versuch reiht sich ein anderer an, den Fechner in einem spätern Aufsatz „Einige Versuche zur Theorie des Galvanismus“ (Pogg. Ann. Bd. XLIII. p. 433) beschreibt, und welcher beweist, daſs unter Umständen bei Verstärkung der chemischen Wirkung die Wirkung der Kette selbst abnehmen kann. Eine Zinkkupferplatte wurde mittelst eines

Digitized by Google

Multiplicators, der durch ganz dünnen Kupferdraht von 1600 Fuſs Länge gebildet wurde, und also aufserordentlich grofsen Leitungswiderstand darbot, das eine Mal in ganz schwach salpetersaurem Wasser, das andere Mal in stark gesäuertem geschlossen. In dem stark sauren Wasser war, obgleich lebhaft chemische Einwirkung stattfand, die elektrische Wirkung um $\frac{1}{4}$ geringer, als im schwach sauren Wasser. Der Einfluſs des langen Schliefsungsdrahtes ist hier derselbe, wie in dem letzterwähnten Versuch. Die stärkere Leitungsfähigkeit des mehr gesäuerten Wassers verschwindet ganz gegen den Leitungswiderstand des Drahtes, aufserdem bewirkt die Salpetersäure eine Veränderung der Art an den Metallen, daſs ihre elektromotorische Wirkung dadurch verringert wird.

Ueber die Vortheile, welche lange Multiplicatoren für manche Arten der Untersuchung bieten, verbreitet sich Fechner in einem besondern Aufsatz (Poggend. Annal. Bd. XLV). Wenn der Leitungswiderstand des Multiplicators sehr bedeutend ist, so wird eine Veränderung in der Leitungsfähigkeit des elektromotorischen Apparats selbst keine Veränderung in der Wirkung hervorbringen.

Wenn man also bei Anwendung eines sehr langen Multiplicators Variationen in der Wirkung beobachtet, so sind diese lediglich den Variationen der elektromotorischen Kraft zuzuschreiben. Zu allen Untersuchungen also, welche die elektromotorische Kraft zum Gegenstand haben, sind defshalb lange Multiplicatoren anzuwenden.

Im XLIV. Bande von Poggend. Annal. S. 37 theilt Fechner einen Aufsatz, betitelt „*Versuch einer Theorie des Galvanismus*", mit, dessen Hauptinhalt hier folgt:

Wenn eine Zinkplatte und eine Kupferplatte in eine Nähe zu einander gebracht werden, welche für unsere Sinne Berührung scheint (Molekularnähe, Berührungsnähe), so

Digitized by Google

entsteht durch einen unbekannten Einfluss dieser Nähe folgender Prozefs:

Ein Antheil — Elektricität des Zinks und ein Antheil + Elektricität des Kupfers vereinigen sich in dem kleinen Zwischenraum beider Platten und lassen dadurch beide Platten respective mit den entgegengesetzten Elektricitäten geladen zurück.

Es wäre möglich, dafs selbst bei einer nicht merklich kleinen Entfernung beider Platten dieser Prozefs schon merklich zu werden beginnt. Hieraus würde sich dann der Funken erklären, der schon vor völliger Berührung der Glieder eines einfachen Elektromotors sich zeigt.

Die Relation zwischen Chemismus und Galvanismus sucht Fechner folgendermafsen zu erklären: Wenn z. B. ein Sauerstofftheilchen und ein Wasserstofftheilchen in sehr kleinem Abstand von einander kommen, so geht der eben beschriebene Prozefs vor sich. Ein Theil der + Elektricität des Sauerstoffs und der — Elektricität des Wasserstoffs vereinigen sich in dem sehr kleinen Zwischenraum zwischen beiden, daher die Feuererscheinung bei der chemischen Verbindung. Die Sauerstofftheilchen bleiben danach mit — Elektricität, die Wasserstofftheilchen mit + Elektricität geladen zurück und ziehen sich defshalb bleibend an (chemische Verwandtschaft). Sie würden, vermöge dieser Anziehung, zur absoluten Berührung kommen, wenn nicht ein andrer repulsiver Einfluss, vielleicht die Wärme, entgegenwirkte.

Eine Thatsache, die für diese Ansicht spricht, ist die erhöhte Verwandtschaft, welche Theilchen der Körper gegen andere Stoffe zeigen, wenn sie eben aus chemischen Verbindungen hervortreten, mithin die Elektricität noch besitzen, welche sie durch die Berührungsnähe erlangt hatten.

Wenn Wasser sich zwischen dem negativen und positi-

Digitized by Google

ven Pol der Säule befindet, so werden sich die Theilchen ordnen, wie beistehendes Schema zeigt:

$$+\text{ Pol.}\left[\begin{array}{cccccccc} a & b & & c & d & & & \\ - & + & & - & + & - & + & \end{array}\right]-\text{ Pol.}$$

Vom + Pol wird das Sauerstofftheilchen *a* angezogen, das Wasserstofftheilchen *b* abgestofsen. *a* wird entweder sich mit der Substanz des Pols verbinden oder elektrisch neutralisirt aus der Flüssigkeit ausgeschieden. *b* verbindet sich mit *c*, *d* mit *e* u. s. w. zu neuen Wassertheilchen, die alsbald ihre Lage umkehren, worauf dann wieder derselbe Prozefs eintritt. Nach dieser Ansicht wird die fortdauernde Strömung allerdings durch chemische Zersetzung vermittelt, aber sie geht doch ursprünglich vom Contact aus. Die Flüssigkeit leitet auf diese Weise nicht die von den Metallen kommende Elektricität, sondern ihre eigne, oder vielmehr, sie leitet zwar die Elektricität von den Metallen, in sofern sie nicht neutralisirt wird, aber diese Elektricität ist für die Strömungswirkungen gleichgültig.

Für den ersten Anblick scheint dieser Theorie die Thatsache entgegenzustehen, dafs die Elemente des Wassers, welche durch überwiegende Anziehung der Platinpole aus ihrer Verbindung ausgeschieden wurden, dessen ungeachtet mit diesen Platinpolen keine chemische Verbindung eingehen. Aber daraus, dafs die Anziehung der Platinpole überwiegt, folgt noch gar nicht, dafs die Anziehung auch hinreichend seyn müsse, um die chemische Verbindung der ausgeschiedenen Elemente mit Platin zu bedingen. Uebrigens sehen wir die Metalle in der Kette wirklich oft Verbindungen eingehen, zu denen sie aufser der Kette nicht leicht fähig sind.

Diefs ist im Wesentlichen der Inhalt der Arbeiten Fechner's, die sich auf den Kampf der Theorien beziehn. Man mufs gestehn, dafs die meisten seiner Versuche seinen An-

Digitized by Google

sichten äufserst günstig sind; und dafs es seinen Gegnern wohl schwer halten wird, die meisten der angeführten Thatsachen auf eine *ungezwungene* Weise zu erklären.

Was das *experimentum crucis* betrifft, so möchte freilich Fechner die Sache etwas zu einseitig angesehen haben, und gerade dieser Versuch ist nicht so entscheidend, als man auf den ersten Anblick wohl zu glauben geneigt ist. Die trefflichen Arbeiten von Buff *„über den Einfluſs der „Zwischenplatten in der elektrischen Säule"*)* und *„über „den Einfluſs des Contacts und der Oxydation auf die Ent- „wickelung und Fortdauer der elektrischen Ströme"**)* stellen uns auf den richtigen Standpunkt, von welchem aus wir diesen Versuch zu beurtheilen haben. Aus den dort angeführten Thatsachen geht nämlich hervor, dafs die eine der beiden widersinnig geordneten Säulen ein elektromotorisches Uebergewicht haben kann, ohne dafs defshalb ein Strom von meſsbarer Stärke übergeht. Nehmen wir an, die eine Säule habe wirklich ein elektromotorisches Uebergewicht, so wird der Erfolg derselbe seyn, als wenn die schwächere Säule nur aus Zerlegungszellen bestände, der Strom der andern aber durch eine elektromotorische Kraft hervorgebracht worden wäre, welcher der Differenz der elektromotorischen Kräfte der beiden Säulen entspricht. Die grofse Spannung aber, welche nöthig ist um dem Strom den Durchgang durch alle Zerlegungszellen zu erzwingen, ist aber gerade, wie in jenen Abhandlungen gezeigt wurde, die Veranlassung, dafs die Kraft des Stroms so rasch abnimmt und bis zu einem (oft nicht mehr meſsbaren) Minimum herabsinkt. Da die durch Buff's Versuche aufser Zweifel gesetzte secundäre Wirkung an den Uebergangsflächen der Zerlegungszellen das

*) Diese Annalen Bd. XXXII. S. 7.

**) Diese Annalen Bd. XXXIV. S. 129.

Digitized by Google

Fechner'sche *experimentum crucis* vollkommen erklärt, so beweist es auch durchaus nicht die völlige Gleichheit der elektromotorischen Wirkung in beiden Säulen, es ist also auch weder für die eine noch für die andere Theorie entscheidend.

Schönbein (Pogg. Ann. Bd. XLIV. p. 59) hat den Fechner'schen Versuch wiederholt und modificirt. Er fand ihn im Allgemeinen bestätigt, beobachtete jedoch gleich nach dem Schliefsen bald im Sinne der einen, bald im Sinne der anderen Säule, je nachdem die Umstände geändert wurden, einen Ausschlag der Galvanometernadel, stets aber kehrte sie nach einiger Zeit wieder in die Gleichgewichtslage zurück. Diese anfänglich rasch bis zu unmerklicher Stärke abnehmende Wirkung ist aber gerade ein Beweis für die Richtigkeit der eben entwickelten Ansicht.

Was die Schönbein'sche Erklärung des *experimentum crucis* betrifft, so stimmt sie in der Grundidee mit der oben entwickelten Ansicht überein; er erklärt es durch de la Rive's *contrecourans*, welche wohl nichts anderes sind, als ein unklarer Ausdruck für den nicht richtig verstandenen secundären Strom, den Buff in den erwähnten Abhandlungen bespricht.

Ueber die Becquerel'sche Kette und die Elektricitätserregung durch gegenseitige Berührung von Flüssigkeiten im Allgemeinen.

Ueber die Becquerel'sche Kette ist schon viel gestritten worden, besonders weil diese Kette in dem Kampf der Theorien eine Rolle spielt. In der Becquerel'schen Kette berühren sich bekanntlich Salpetersäure und Kali. In

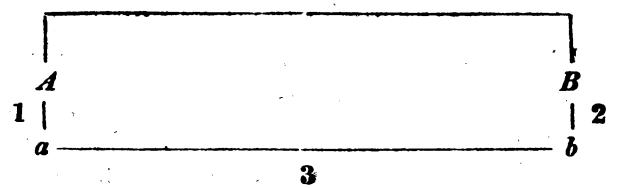
Digitized by Google

beide Flüssigkeiten sind Platinplatten eingetaucht, die durch einen Multiplicatordraht verbunden sind.

Nach der Ansicht Faraday's und seiner Anhänger ist *die chemische Zersetzung* die Ursache der Elektricitätserregung. Da nun durch Berührung der Säure mit dem Kali keine Zersetzung entsteht, so kann nach dieser Theorie kein Strom entstehn, und wenn man einen solchen beobachtet, so mufs er, dieser Ansicht zufolge, einen andern Ursprung haben.

Nach einer andern Modification der chemischen Theorie entsteht durch jede chemische Einwirkung ein Strom; nach dieser Ansicht, welcher besonders de la Rive zugethan ist, kann der Strom der Becquerel'schen Kette allerdings von der Einwirkung der Säure auf das Kali herrühren. Fechner hat eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand angestellt (Pogg. Ann. Bd. XLVIII. p. 1 u. p. 225), welche das wahre Sachverhältnifs herausstellen sollen.

Der Becquerel'schen Kette kann der Vorwurf gemacht werden, dafs ein Strom schon dadurch entstehen könne, dafs die Platinplatten in verschiedene Flüssigkeiten eintauchen, dafs mithin zweifelhaft bleibt, welcher Antheil des beobachteten Stroms von der Berührung der Flüssigkeiten herrührt. Sollen zuverlässige Resultate erhalten werden, so müssen beide Platinplatten in dieselbe Flüssigkeit eintauchen. Dieis erreichte Fechner durch eine Kette von folgender Anordnung:



a b sind Gefäfse, welche zur Aufnahme der Flüssigkeiten dienen, deren Wirkung auf einander geprüft werden soll.

Digitized by Google

Sie mögen die *erregenden Gefäfse* heifsen. Beide Gefäfse sind durch Heberröhren von dieser Gestalt ⌐¬ verbunden, welche mit capillaren Oeffnungen versehen sind. Eben solche Röhren verbinden die Gefäfse *a* und *A*, *b* und *B*. Die Gefäfse *A* und *B* sind mit einer und derselben Flüssigkeit gefüllt (Brunnenwasser, Kochsalzlösung, Salpeterlösung u. dergl.). In diese Gefäfse *A* und *B* sind auch die an den Enden des Multiplicatordrahtes befestigten Platten, meist Platinplatten, eingetaucht. Fechner nennt diese Gefäfse *A* und *B* die *zuleitenden Gefäfse*.

Der angewandte Multiplicatordraht war sehr lang, weil dadurch allein der Einfluſs des starken Leitungs- und Uebergangswiderstandes der Kette unschädlich gemacht werden konnte.

Die eingetauchten Platinplatten waren auf das sorgfältigste gereinigt und ihre Homogenität vor dem Versuch geprüft worden.

Waren z. B. die zuleitenden Gefäfse mit Salpeterlösung, eines der erregenden Gefäfse mit Kali, das andere mit Säure gefüllt, so sagt Fechner kurzweg *Kali und Salpetersäure zwischen Salpeter* . . . Die Verbindungsröhren zwischen *a* und *A*, *b* und *B*, die zuleitenden Röhren, sind stets mit der Flüssigkeit der zuleitenden Gefäfse gefüllt.

Versuche zur Erläuterung der Becquerel'schen Kette.

Salpetersäure und Kali wurden zwischen Salpeter gebracht. War die Verbindungsröhre 3, welche die erregenden Gefäfse verbindet, ebenfalls mit Salpeterlösung gefüllt, so war *nicht der kleinste Ausschlag* wahrzunehmen; sie wurde mit einer andern vertauscht, welche mit Salpetersäure gefüllt war, und sofort erfolgte ein Ausschlag nach der Seite der Säure (d. h. der Ausschlag zeigt einen Strom an, welcher vom Kali zu der Salpetersäure geht) mit fol-

Digitized by Google

genden successiven Werthen: $+ 40\frac{1}{4}$, $- 12$; $21\frac{1}{4}$, $-4\frac{1}{4}$; $13\frac{1}{2}$, $+ 3\frac{1}{2}$; $10\frac{1}{2}$, $+ 7$; $9 + 6\frac{1}{2}$; d. h. die erste Oscillation der Nadel ging bis $+ 40\frac{1}{2}°$, sie ging alsdann zurück bis $- 12°$; bei der zweiten Oscillation ging sie nur bis $21\frac{1}{4}$ und zurück bis $-4\frac{3}{4}$ u. s. w. Nach 3 Minuten stand die Nadel auf $6\frac{1}{4}°$. Die Wirkung des Stroms hat also aufserordentlich schnell abgenommen.

Wie bei diesem Versuch, so fand man auch bei Anwendung anderer Flüssigkeiten, dafs nie ein Ausschlag entstand, wenn die Verbindungsröhre 3 mit der Flüssigkeit der zuleitenden Gefäfse gefüllt war; z. B. *Kupfervitriol* mit *Schwefelleber* zwischen Kochsalz: kein Ausschlag wenn die Röhre 3 mit Kochsalz, ein sehr starker Ausschlag $(147° - 46°)$ nach der Seite der Schwefelleber, wenn die erregenden Gefäfse durch Kupfervitriol communicirten. Ganz gleiches Resultat fand Fechner für *Salzsäure* mit *Aetzkali* zwischen *Kochsalz*; *Schwefelsäure* mit *Kali* zwischen *Glaubersalz* etc.

Man könnte glauben, die erwähnte schnelle Abnahme der Stromkraft rühre daher, dafs sich an den Oeffnungen der Verbindungsröhre durch Verbindung der Säure mit dem Alkali eine Zwischenschicht salziger Flüssigkeit bilde, welche die Wirkung aufhebe; in der That, wenn man die Verbindungsröhre entfernt und dann eine andere identische substituirt, erfolgt wieder ein kräftiger Ausschlag; dennoch hat, wie bald gezeigt wird, diese schnelle Abnahme einen ganz andern Grund.

Wenn nach Beendigung eines Versuchs die Verbindungsröhre Nro. 3 weggenommen, dagegen die zuleitenden Gefäfse durch eine Röhre verbunden werden, welche auch die Flüssigkeit der zuleitenden Gefäfse enthielt, so wurde ein lebhafter Ausschlag der Nadel wahrgenommen, welcher stets dem *entgegengesetzt* war, welchen die Nadel während des Versuchs zeigte. Dieser Ausschlag verschwand jedoch bald

Digitized by Google

ganz. Diese Erscheinung deutet darauf hin, dafs die rasche Abnahme der Stromkraft nur *von einer Ladung der Platinplatten* herrühre. Dafs diese Meinung die richtige ist, zeigen folgende Versuche:

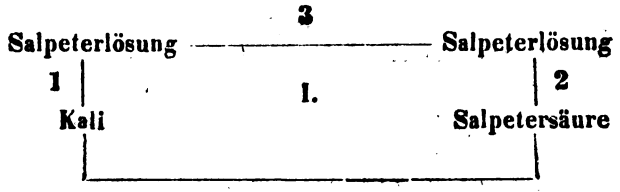
Schwefelsäure mit *Kochsalz* zwischen Brunnenwasser. Der Ausschlag nach der Seite der Schwefelsäure war $27\frac{1}{2}$ — 0; $23 + \frac{1}{2}$; $20 + 1\frac{1}{3}$. Als der Ausschlag noch $10 + 6$ betrug, wurde die mit Schwefelsäure gefüllte Röhre Nro. 3 *schnell* mit einer andern vertauscht; es fand aber auch *nicht der geringste merkliche Kraftzuwachs* statt. Bei Schliefsung der zuleitenden Gefäfse für sich zeigte sich wieder eine starke Ladung.

Nachdem der durch die Ladung der Platinplatten entstandene Ausschlag verschwunden war, wurde die Röhre, welche die zuleitenden Gefäfse verband, wieder entfernt, und die erregenden durch dieselbe Röhre verbunden, welche sich früher wirkungslos gezeigt hatte, ohne sie neu gefüllt oder ihre Enden abgewischt zu haben: abermals Ausschlag nach der Seite der Schwefelsäure so stark als die erste.

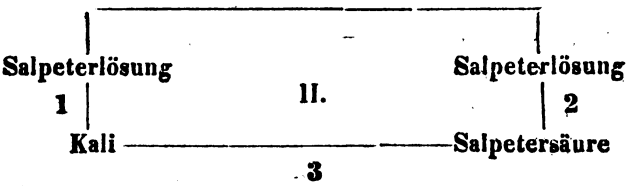
Der Strom in dieser Kette kann offenbar nur von der Einwirkung der Flüssigkeiten auf einander herrühren, bei der Becquerel'schen Kette aber daher, dafs die Platinplatten in *heterogene* Flüssigkeiten eintauchen. Dafs der gröfste Theil der Wirkung der Becquerel'schen Kette wirklich daher rührt, zeigt folgendes: Wofern die Wirkung jener Kette blofs von der Wechselwirkung des Kali und der Salpetersäure abhängt, darf kein gröfserer Erfolg erhalten werden, als bei unserer Kette, wenn ohne Veränderung des Leitungswiderstandes unsere Kette in die Becquerel'sche verwandelt wird. Diefs geschieht dadurch, dafs man die Platinplatten aus den zuleitenden in die erregenden, und die Röhre Nro. 3 aus den erregenden in die zuleitenden Gefäfse

Digitized by Google

versetzt, so dafs das beistehend bezeichnete Arrangement entsteht:



während bei unserer Kette das Arrangement dieses war:

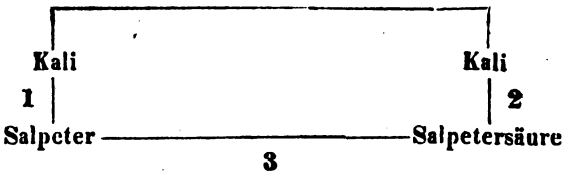


Die beiden Ketten Nro. I. und Nro. II. unterschieden sich nur dadurch, dafs in Nro. I. die Platinplatten in *heterogene* Flüssigkeiten eingetaucht sind, bei Nro. II. aber nicht. Während, wie eben angeführt wurde, beim Arrangement Nro. II. der erste Ausschlag $40\frac{1}{4} - 12$ war, war er beim Arrangement Nro. I. 150 + 20, 142 + 25 u. s. w., wonach Fechner bestimmte, dafs das Verhältnifs der Stromkraft in Nro. I. sich zu der in Nro. II. verhält, wie 8,644 zu 0,140. Dieſs zeigt unwiderleglich, dafs in der Becquerel'schen Kette die Wirkung der beiden Flüssigkeiten auf einander fast verschwindend ist gegen die Wirkung der heterogenen Flüssigkeiten auf die Metallplatten.

Man könnte zwar noch einwenden, dafs die grofse beobachtete Differenz zwischen unserer und jener Kette daher rühre, dafs der Uebergangswiderstand an den in Salpeterlösung getauchten Platten gröfser sey, als wenn sie in Salpetersäure oder Kalilauge eintauchen. Die Wirkung des Uebergangswiderstandes in der Kette selbst kann aber hier gegen den unendlich gröfsern des Multiplicatordrahts gar nicht in Betracht kommen. Davon aber auch gänzlich abgesehen, wi-

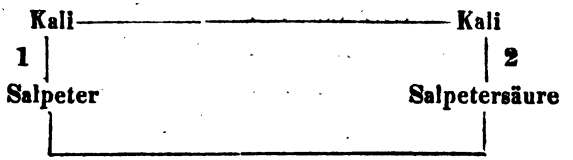
Digitized by Google

derlegt Fechner diesen Einwand durch einen besonderen Versuch. Er machte folgendes Arrangement:



welches die Wirkung von Salpeter auf Salpetersäure zeigte, die ersten Oscillationen waren 33,5 — 6; 15 — 1,5 u. s. w. nach der Seite des *Salpeters*; nach kurzer Zeit betrug der Ausschlag nur noch wenige Grade.

Dieses Arrangement in das entsprechende Becquerel-sche umgewandelt.



gab einen ersten Ausschlag 164,5 + 12,5, nach 5 Minuten war die Abweichung noch 81,5° und zwar nach der Seite der *Säure*. Also auch hier ist die Wirkung beträchtlich stärker in der Becquerel'schen Kette, obgleich die Platinplatten in Kali tauchten. Ebenso verhielt es sich, wenn Kali und Salpeterlösung zwischen Salpetersäure sich befanden. Bei der Umwandlung unserer Kette in die entsprechende Becquerel'sche wurde aber sogar die Richtung des Stroms umgekehrt, denn er gieng bei unserer Kette, wenn Salpeter und Salpetersäure zwischen Kali war, von der Säure zum Salpeter, bei jener aber vom Salpeter zur Säure. Diefs zeigt zur Genüge, dafs unsere Anordnung der Becquerel'schen durchaus nicht aequivalent ist.

Wie bedeutend bei Ketten aus zwei Flüssigkeiten und einem Metall die verschiedenartige Einwirkung der Flüssig-

Digitized by Google

keiten sey, geht auch daraus hervor, dafs man mit denselben Flüssigkeiten, unter sonst gleichen Umständen, verschiedene Stromwerthe erhält, je nachdem man andere Metalle anwendet. Ein Gefäfs mit concentrirter *Schwefelleber* und ein anderes mit *Brunnenwasser* wurden durch eine Röhre mit Brunnenwasser verbunden und in beide Gefäfse homogene Metallplatten gestellt, welche die Enden des Multiplicatordrahtes waren. Diese Platten waren nach und nach Platin, Kupfer, Wismuth u. s. w., und gaben folgende Ausschläge:

Platin	136 + 19,5
Rothenburger Kupfer	134,7 + 11,3
Gereinigtes Wismuth	91,8 + 2,8
Gereinigtes Antimon	77,5 + 13,8
Englisches Kornzinn	58,0 + 15,0
Freiberger Polirblei	49,5 — 3,4
Destillirtes Zink	35,5 — 33,0.

Bei allen diesen Metallen ist die in Schwefelleber stehende Platte die positive.

Einfluſs der Berührungsgröſse auf die elektromotorische Kraft.

Bei der in den bisherigen Versuchen angewandten Methode communicirten die Flüssigkeiten nur durch capillare Oeffnungen. Es kann also die Frage aufgeworfen werden: Wächst die Wirkung mit der Gröfse der Berührungsfläche? Fechner sucht diefs durch folgenden Versuch zu ermitteln:

Salpetersäure mit *Kochsalz* zwischen Brunnenwasser gebracht. Zur Verbindung der erregenden Gefäfse wurden drei Röhren α, β und γ angewandt, die mit Salpetersäure gefüllt waren. Es wurden folgende Ausschläge erhalten:

Bei Anwendung von α	20 + $\frac{1}{2}$
„ „ „ $\alpha + \beta$	21 — 0
„ „ „ β	21$\frac{1}{2}$ + $\frac{1}{2}$

Digitized by Google

Bei Anwendung von $\beta+\gamma$ . . $29\frac{1}{4} - 0$
„ „ „ γ . . . . $23 - 2$
„ „ „ $\alpha+\beta+\gamma$ $19 + 1\frac{1}{3}$

Einige Wiederholungen gaben analoge Resultate. Diese Resultate zeigen, dafs die Vermehrung der Berührungspunkte der Flüssigkeit keine Aenderungen in der Stromkraft hervorbringen.

Noch deutlicher zeigt diefs folgender Versuch: *Käufliche Salpetersäure* und *Aetznatron* befanden sich zwischen Brunnenwasser. Die Verbindung der erregenden Gefäfse wurde durch eine mit Salpetersäure gefüllte Röhre bewerkstelligt, und nach einigen Minuten war die constante Ablenkung 5,5°. Nun wurde neben die Verbindungsröhre eine zweite, dritte, vierte gesetzt, welche alle ebenfalls mit Salpetersäure gefüllt waren, ohne dafs die Ablenkung zugenommen hätte.

Ein Uebergangswiderstand scheint nach Fechner's Versuchen beim Uebergang des Stroms von einer Flüssigkeit zur andern nicht stattzufinden

Einfluſs, welchen die Beschaffenheit der Flüssigkeit in der Verbindungsröhre der erregenden Gefäfse hat.

Es ist gleichgültig, ob diese Verbindungsröhre mit der Flüssigkeit des einen oder des andern der erregenden Gefäfse gefüllt ist. Enthält sie aber die Flüssigkeit der zuleitenden Gefäfse, so haben wir gesehn, dafs keine Wirkung stattfindet. Diefs läfst vermuthen, dafs durch Veränderung der Flüssigkeit in der Röhre Nro. 3 der Strom selbst umgekehrt werden kann.

Schwefelsäure und *Salmiak* zwischen Salpeter. Röhre Nro 3 mit *Schwefelsäure* gefüllt, Ausschlag nach der Seite der Säure, hingegen mit *Glaubersalzlösung* gefüllt, nach der Seite des Salmiaks.

Digitized by Google

Einfluſs, welchen die Beschaffenheit der Flüssigkeit in den zuleitenden Gefäſsen hat.

Eigentlich sind die zuleitenden Gefäſse ebenfalls erregende, sie sind nur der kurzen Bezeichnung wegen so genannt worden. Vertauscht man die Flüssigkeit der zuleitenden Gefäſse mit der in dem einen erregenden, so wird, wie leicht einzusehen, der Strom die Flüssigkeiten noch immer in derselben Ordnung durchwandern. In einer Kette der drei Flüssigkeiten *Kochsalz*, *Glaubersalz*, *Brunnenwasser* z. B. durchwandert der Strom stets die Flüssigkeiten in der Ordnung, in welcher sie genannt sind, welche der drei Flüssigkeiten sich auch in den zuleitenden Gefäſsen befinden mag.

Verdünnung der Flüssigkeiten vermindert die Wirkung.

Fechner hat bei zahlreichen Combinationen von drei verschiedenen Flüssigkeiten die Richtung des Stroms bestimmt. Wir geben hier nur wenige seiner zahlreichen Resultate. In den folgenden Combinationen geht der Strom in der Ordnung durch die Flüssigkeiten, in welchen sie genannt sind.

Kochsalz	Salpetersäure	Brunnenwasser
Salmiak	„	„
Kali	„	„
Kochsalz	Schwefelsäure	„
Salmiak	„	„
Kochsalz	Salpetersäure	Zinkvitriol
„	„	Salpeter
„	„	Glaubersalz
„	Glaubersalz	Brunnenwasser
„	Kupfervitriol	Schwefelleber
Salpeter	Glaubersalz	Kali
„	Kali	Kochsalz
Salmiak	Blutlauge	Schwefelleber

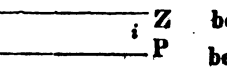
u. s. w.

Digitized by Google

Aus diesen Versuchen gehen keine auffallenden Beziehungen zwischen der Richtung des Stroms in Flüssigkeitsketten und der Natur der Flüssigkeiten hervor.

Galvanische Ketten aus zwei Flüssigkeiten und zwei nicht berührenden Metallen.

Wenn zwischen einer Zinkplatte und einer Platinplatte



bei *s* ein Tropfen verdünnter Säure, bei *i* ein Tropfen Jodkaliumlösung gebracht wird, so strebt jede Flüssigkeit, einen Strom zu erregen; allein nach Faraday's Versuchen*) hat der von der verdünnten Säure erregte, das Uebergewicht, weil, wie Faraday meint, die verdünnte Säure das Metall stärker angreift, als das Jodkalium.

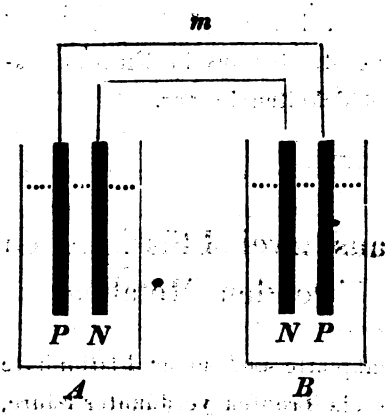
Die Anhänger der chemischen Theorie fanden in diesem Versuch eine mächtige Stütze für ihre Meinung, zunächst, weil hier ein Strom ohne Metallcontact stattfindet, und dann, weil er zeigte, dafs die Richtung des Stroms nur von der Stärke der chemischen Action abhängt.

Nun nehmen aber die Contactisten selbst an, dafs durch Berührung von Metallen und Flüssigkeiten Elektricität erregt werde, wie auch aus der oben besprochenen Fechnerschen Arbeit hervorgeht, und somit ist nach der Contacttheorie ein Strom ohne Metallcontact nicht unmöglich. Was aber die Richtung des Stroms betrifft, so hat Poggendorff**) durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, dafs sie, der Faraday'schen Meinung entgegen, nicht durch die Stärke der chemischen Einwirkung bestimmt wird.

*) Diese Annalen Bd. XVI. S. 123.

**) Poggend. Annal. Bd. XLIX. S. 31.

Digitized by Google



Poggendorff wandte zu seinen Versuchen beistehendes Arrangement an: Zwei Glasgefäfse *A* und *B* wurden neben einander gesetzt und mit den beiden zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt; in jedes Gefäfs wurde ein heterogenes Plattenpaar *P* und *N* eingetaucht, und die Platten von gleicher Natur durch Kupferdrähte verbunden. Bei *m* war ein Multiplicator eingeschaltet. Unter den zahlreichen auf diese Weise gegen die Faraday'sche Ansicht gefundenen Resultaten wollen wir nur einige hervorheben:

Wenn die Metalle *Zink* oder *Eisen*, und *Platin* oder *Kupfer*, die Flüssigkeiten aber *Wasser* und verdünnte *Salzsäure* waren, so hatte *Wasser das Uebergewicht über die Salzsäure.*

Ebenso zeigt *Wasser ein Uebergewicht über verdünnte Schwefelsäure* in der Combination der Metalle *Zink* und *Kupfer.*

Wasser überwiegt über Salpetersäure bei der Combination mit *Zink* und *Platin.*

In verdünnter *Schwefelsäure* und *Salpetersäure* wirkt nach Faraday nur die Verwandtschaft des Sauerstoffs des Wassers auf das positive Metall; diese Säuren müfsten also, wenn ihnen Wasser entgegenwirkt, entweder keinen Strom geben, oder, wenn durch ihre Gegenwart die erwähnte Verwandtschaft erhöht wird, eine stärkere elektromotorische Kraft entwickeln als Wasser; dessen ungeachtet wirken sie in den eben erwähnten Fällen schwächer als Wasser.

Digitized by Google

B) Chemie.

a) Metalloide, Metalle und deren Verbindungen.

Ueber den Zusammenhang der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung;

von *E. Mitscherlich* *).

Die Krystallform des Kupferchlorürs ist ein Tetraeder; man erhält bestimmbare Krystalle, wenn man Kupferchlorür, welches sich beim Vermischen einer Auflösung von Kupferchlorid und von Zinnchlorür ausscheidet, in heifser Salzsäure auflöst und die concentrirte Auflösung erkalten läfst. Das Kupferchlorür ist weifs; dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird es zersetzt und färbt sich bläulich. Es verbindet sich mit Chlorkalium, Chlornatrium und Salmiak. Die erstere Verbindung erhält man in grofsen, gut bestimmbaren Krystallen, deren Form ein Rectangulär-Octaeder ist, wenn man Kupferchlorür mit etwas Wasser übergiefst, welches man bis zum Kochen erhitzt und darauf solange Chlorkalium hinzusetzt, bis das Kupferchlorür aufgelöst ist und die Auflösung in einem verschlossenen Gefäfse erkalten läfst.

Die Krystalle, $Cu_2 Cl_2 + 2 K Cl_2$, sind wasserfrei und ein interessantes Beispiel einer Verbindung von zwei Substanzen, deren Form zum regulären System gehört und deren Verwandtschaft zu einander so schwach ist, dafs sie keinen bedeutenden Einfluſs auf die Form ausgeübt haben kann. Die Natriumverbindung erhielt Mitscherlich nicht krystallisirt, sie ist für den Amalgamationsprozefs von Wichtigkeit.

Die Krystallform des Kupferchlorids ist nicht gut zu

*) Poggend. Ann. Bd. XLIX. S. 401.

Digitized by Google

bestimmen; mit Chlorkalium und Salmiak liefert es zwei Doppelverbindungen, die man aus den heifsen concentrirten Auflösungen der zusammengemischten Verbindungen beim Erkalten derselben leicht in gut bestimmbaren Krystallen erhält; ihre Zusammensetzung ist von mehreren Chemikern untersucht worden. Die Krystalle der Chlorkaliumverbindung, $K Cl_2 + Cu Cl_2 + 2 H_2 O$, sind mit denen der Salmiakverbindung, $N_2 H_6$, $H_2 Cl_2 + Cu Cl_2 + 2 H_2 O$, isomorph; ihre Form ist ein Quadratoctaeder.

Das Kupferoxydul erhält man auf nassem und trocknem Wege in derselben Krystallform, welche von G. Rose am vollständigsten beschrieben ist; in Octaedern mit vielen secundären Flächen desselben, auf trocknem Wege, wenn man Kupfer beim Zutritt der Luft schmilzt; so erhält man es z. B. bei der Behandlung des Kupfers im Speifsofen in gröfseren Krystallen; auf nassem Wege, wenn man Kupferoxydsalze, wie Vogel es z. B. nachgewiesen hat, mit Zucker versetzt, oder wenn man Kupferchlorür oder schwefligsaures Kupferoxydul mit Natron zersetzt. Vermittelst Zucker erhält man es am leichtesten, wenn man eine Auflösung von Zucker und Kupfervitriol so lange mit Natron versetzt, bis das Kupferoxydhydrat sich vollständig aufgelöst hat; auf einen Theil Kupfervitriol mufs man ohngefähr einen Theil Zucker anwenden, damit sich die in Wasser lösliche Verbindung bilde: die Auflösung hat eine intensiv blaue Farbe, bei gelinder Erwärmung sondert sich allmählig daraus rothes Kupferoxydul aus, welches an der Luft sich nicht verändert, erhitzt kein Wasser abgiebt und keine fremde Beimengungen enthält; unter dem Mikroscop erscheint es krystallinisch. Das Kupferoxydul, welches man mit Natron und Kupferchlorür erhält, sieht orange aus; längere Zeit im Wasserbade bei 100° erhitzt, verändert es seine Farbe nicht, sie wird nur intensiver; erhitzt man es nachher im Metallbade, so

Digitized by Google

giebt es allmählig Wasser ab, welches aber nur 3 pCt. beträgt; bei 360° hat es alles Wasser abgegeben, sieht aber noch orange aus; erst wenn man es bis zur Rothglühhitze erhitzt, wird es roth; entweder ist das orangefarbene Kupferoxydul ein Hydrat, $4\,Cu_2O + H_2O$, oder es hält, als ein poröser Körper, wie die Kohle, Wasser mit grofser Kraft zurück; für die letztere Ansicht spricht die geringe Menge Wasser und dafs die Farbe sich nach dem Austreiben des Wassers nicht verändert. Das orangefarbene Kupferoxydul zeigt keine Spuren von Krystallisation; die Ausscheidung des rothen Kupferoxyduls aus einer wässrigen Auflösung zeigt, dafs, wenn ein Körper sich bei einer niedrigen Temperatur aus einer Flüssigkeit unter solchen Umständen, dafs seine Krystallisationskraft thätig werden kann, ausscheidet, er dieselben Eigenschaften, welche er durch eine hohe Temperatur erhält, besitzt. Das Kupferoxydul, welches in der Natur vorkommt, ist auf nassem Wege entstanden.

Das Schwefelkupfer, Cu_2S, kommt in zwei Formen krystallisirt vor; in Octaedern erhält man es, wenn man Schwefel und Kupfer bei einer erhöhten Temperatur mit einander verbindet, wenn man z. B. im Grofsen Schwefelkupfer für die Bereitung von Kupfervitriol darstellt. Die Form des Schwefelkupfers, welches in der Natur vorkommt, stimmt mit der Form des Schwefeleisens, FeS, wie sie G. Rose beschrieben hat, so nahe überein, wie es nur bei isomorphen Körpern der Fall ist; allein diese Isomorphie ist nur scheinbar, denn die Form des Schwefelkupfers ist nach der Symmetrie der Flächen ein vierseitiges Prisma, sie ist aber von Interesse, da sie auf eine besondere Betrachtungsweise der Gruppirung der Atome führt, welche weitläufiger bei der Krystallform des Zinkoxyds, welche mit diesen Formen übereinstimmt, erwähnt werden wird. Ein Halbschwefeleisen-Mangan, welches von Karsten untersucht worden ist, kommt

Digitized by Google

in schönen Octaedern auf denselben Schlacken, in welchen man in Schlesien das Titan gefunden hat, krystallisirt vor.

Das Bleioxyd kann man auf nassem und trocknem Wege in bestimmbaren Krystallen erhalten und zwar in derselben Form. Bei verschiedenen metallurgischen Prozessen, bei welchen absichtlich oder zufällig gröfsere Massen von geschmolzenem Bleioxyd langsam erkalten, krystallisirt es in grofsen Rhomben-Octaedern, welche nach einer Richtung, die der Oberfläche der Blättchen, welche Form die schnell erkaltete Glätte gewöhnlich annimmt, entspricht, leicht spaltbar sind. Auf nassem Wege ist das Bleioxyd von Vogel, Houton und Payen dargestellt worden. Erkennbare Krystalle erhält man, wie Houton angiebt, wenn man Bleioxyd in einer verdünnten Kaliflüssigkeit auflöst und sie Kohlensäure anziehen läfst, oder, nach Payen, essigsaures Bleioxyd mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt; die Krystalle sind nicht Octaeder, wie Houton es angegeben hat, sondern Rhomben-Octaeder mit denselben Winkeln, wie die des durch Schmelzen erhaltenen krystallisirten Bleioxyds. Löst man in einer kochenden concentrirten Kaliflüssigkeit so viel Bleioxyd auf, als sie aufzulösen vermag, so sondert sich das Bleioxyd beim Erkalten derselben in Blättchen aus, welche ganz wie die durch Schmelzen erhaltene gelbe Glätte aussehen; nimmt man nicht zu viel Bleioxyd, so beginnt die Ausscheidung erst, wenn die Flüssigkeit schon die gewöhnliche Temperatur angenommen hat. Ueber den gelblichen Blättchen bemerkt man oft rothe, welche sich, ohne Rückstand zu lassen und ohne Aufbrausen in verdünnter Essigsäure und Kohlensäure auflösen, also keine Mennige sind; ähnliche Beobachtungen sind von Vogel gemacht worden. Erhitzt man die rothen Blättchen, so werden sie beim Erkalten gelb; erhitzt man das gelbe Oxyd, so zeigt es beim Erhitzen eine ebenso rothe Farbe, wie die rothen Blättchen;

Digitized by Google

beim Erkalten nimmt es seine frühere gelbe Farbe wieder an. Hieraus folgt, dafs die Lage der Atome, welche bei einer erhöhten Temperatur die Ursache der rothen Farbe des Bleioxyds ist, auch bei einer niedrigeren hervorgebracht werden kann, und bei der gewöhnlichen sich beibehält; und zugleich erklärt sich daraus, weswegen die käufliche Glätte häufig roth aussieht, wenn sie auch keine Spur von Kupferoxydul oder Mennige enthält.

Fällt man essigsaures Bleioxyd oder ein anderes Bleisalz mit Kali oder Natron, so scheidet sich ein weifser Körper aus; im Wasserbade bei 100° getrocknet, verändert er seine Farbe nicht. Wenn man ihn längere Zeit getrocknet hat, so giebt er, wenn er in einem Metallbade etwas über 100° erhitzt wird, kein Wasser mehr ab, verändert auch seine Farbe nicht; wird die Temperatur aber höher gesteigert, so giebt er $3\frac{3}{4}$ pCt. Wasser ab, wird dabei roth und nachher beim Erkalten gelb; verhält sich also wie gewöhnliches Bleioxyd. Der weifse Körper ist demnach Bleioxydhydrat $2\,PbO + H_2O$. Bei derselben Temperatur erhält man also das Bleioxyd wasserfrei, wenn es krystallisiren kann, mit Wasser verbunden, wenn es auf eine Weise ausgeschieden wird, dafs dieses nicht stattfinden kann; die chemische Verwandtschaft zwischen Bleioxyd und Wasser, welche erst durch eine Temperatur über 100° aufgehoben wird, wird bei der gewöhnlichen Temperatur durch die Krystallisationskraft aufgehoben. Diese Thatsache erklärt, wie der Anhydrit in Bildungen vorkommen kann, welche auf nassem Wege entstanden sind; für den Anhydrit mufs man nun noch die Umstände aufsuchen, unter welchen bei einer niedrigen Temperatur die Krystallisation der wasserfreien schwefelsauren Kalkerde stattfinden kann. Dafs die chemische Verwandtschaftskraft durch die Krystallisationskraft aufgehoben wird, ist ein seltner Fall, stets beobachtet man dagegen, dafs die Kraft, womit feste Körper in Flüs-

Digitized by Google

sigkeiten sich auflösen und luftförmigen Zustand annehmen, durch die Krystallisationskraft vermindert wird, defswegen setzt sich an die schon ausgeschiedenen Krystalle ab, was sich aus einer krystallisirenden Flüssigkeit aussondert, oder was von einem Gase in den festen Zustand übergeht. Niederschläge, welche in Flüssigkeiten entstehen, bestehen entweder aus gröfseren oder kleineren Krystallen oder aus kleinen Kugeln, welche gewöhnlich an einander gereiht sind oder aus conglutinirten Massen, indem die einzelnen Theile sich nicht zu Krystallen vereinigen, sondern durch Wasser von einander getrennt sind; solche Massen können als Flocken, Lappen, granulöse und gallertartige Bildungen unter dem Mikroscop erscheinen, sie sind biegsam und bleiben es, so lange sie feucht erhalten werden; geht das bindende Wasser fort, so zerfallen sie entweder zu einem Pulver oder bilden glasige Massen. Im feuchten Zustande haben diese Massen die physikalischen Eigenschaften der frischen vegetabilischen und animalischen Gewebe, so dafs, also gegen die gewöhnliche Annahme, diese Art von Bildungen sowohl in der anorganischen als organischen Natur vorkommt. Ein grofser Theil der Niederschläge besteht aus solchen Massen, z. B. die Thonerde, das kohlensaure Bleioxyd u. s. w. In einigen Flüssigkeiten sind diese Niederschläge viel leichter löslich, als derselbe Körper, wenn er krystallisirt ist; werden sie mit einer solchen Flüssigkeit übergossen, so lösen sie sich nach und nach darin auf und aus der Flüssigkeit sondert sich der gelöste Antheil in Krystallen aus, so dafs nach und nach die ganze Masse sich in Krystalle verändert.

Der Salmiak verbindet sich mit Quecksilberchlorid zu dem bekannten Alembrothsalz, $N_2 H_6$, $H_2 Cl_2 + 2 Hg Cl_2 + H_2 O$, dessen Form mit dem von Bonsdorff untersuchten Kaliumquecksilberchlorid, $K Cl_2 + 2 Hg Cl_2 + H_2 O$, übereinstimmt.

Digitized by Google

Mit dem Ammoniak verbindet sich das Quecksilberchlorid in zwei Verhältnissen; die eine Verbindung, $2\,Hg\,Cl_2 + N_2\,H_6$, ist schon lange bekannt. Man erhält sie sehr leicht, wenn man Quecksilberoxyd mit Salmiak destillirt. Die zweite Verbindung $Hg\,Cl_2 + N_2\,H_6$, erhält man, wenn man zu einer Salmiakauflösung Ammoniak hinzusetzt und zu der Flüssigkeit, welche man zum Kochen erhitzt, so lange Quecksilberchloridauflösung hinzutröpfelt, als die entstandene Fällung sich noch wieder auflöst; beim Erkalten der Flüssigkeit sondert sich die Verbindung in kleinen Krystallen, in Granat-Dodekaedern, aus. Diese Verbindung ist dem weifsen Präcipitat häufig beigemengt; durch Wasser wird sie zersetzt. Ueberhaupt gilt, nach der Untersuchung von C. G. Mitscherlich, das von ihm, Kane und Ullgren, durch die Analyse gefundene Verhältnifs von Quecksilber, Chlor und Ammoniak nur für einen Körper, der bis zu einem bestimmten Punkt ausgewaschen ist.

C. Mitscherlich glaubte, aus seinen Untersuchungen schliefsen zu müssen, dafs der weifse Präcipitat aus Quecksilberoxyd-Ammoniak mit Quecksilberchlorid verbunden bestehe; Kane dagegen, dafs darin statt Quecksilberammoniak Quecksilberamid enthalten sey; im ersteren Fall mufs man beim Erhitzen 3,5 pCt. Wasser erhalten, im letzteren kein Wasser. Kane erhielt dabei nur sehr wenig Wasser und nur Quecksilberchlorür und Stickstoffgas und Ammoniak mit einander gemengt. Beim Erhitzen des weifsen Präcipitats erhält man jedoch, wenn man die Temperatur allmählig steigert, zuerst eine grofse Menge Ammoniak, ohne eine Spur von Stickstoffgas, darauf Quecksilberchlorid-Ammoniak, welches man dadurch, dafs es erhitzt erst schmilzt und dann sich verflüchtigt, sogleich vom Quecksilberchlorür unterscheiden kann, und Ammoniak, während in der Retorte ein rother Körper zurückbleibt, der sich bei einer Temperatur über

Digitized by Google

360° in Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickgas zerlegt; destillirt man rasch, so zerlegt das Quecksilber das Quecksilberchlorid-Ammoniak, indem Quecksilberchlorür gebildet wird.

Den rothen Körper erhält man am reinsten, wenn man in einem Metallbade das Erhitzen so lange fortsetzt, bis etwas Quecksilberchlorür sich gebildet hat; er besteht aus krystallinischen Schüppchen und hat ganz das Ansehen des krystallinischen Quecksilberoxyds. Er ist in Wasser unlöslich, von wässrigen Alkalien wird er nicht verändert, selbst nicht beim Kochpunkt der Flüssigkeit. Mit verdünnter und concentrirter Salpetersäure und ziemlich concentrirter Schwefelsäure kann die Verbindung gekocht werden, ohne dafs sie zersetzt oder aufgelöst wird; mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, zersetzt sie sich und löst sich auf; es entwickelt sich dabei kein Gas. In der salzsauren Flüssigkeit ist Quecksilberchlorid und Ammoniak enthalten. Erhitzt man sie bis jenseits des Kochpunkts des Quecksilbers, so entweicht Stickstoffgas; Quecksilberchlorür und Quecksilber sublimiren sich; durch mehrere Versuche wurden diese drei Substanzen bestimmt. Darnach besteht die Verbindung aus Quecksilberchlorid mit Quecksilberstickstoff, $2\,Hg\,Cl_2 + Hg_3\,N_2$. Den Quecksilberstickstoff isolirt darzustellen, gelang nicht, weder durch Herüberleiten von Ammoniak über die erhitzte Verbindung, noch durch vorsichtiges Erhitzen von Quecksilberoxyd-Ammoniak.

Aus der Zusammensetzung des Quecksilberstickstoffchlorids folgt, dafs der weifse Präcipitat nicht aus einem Atom Quecksilberchlorid und einem Atom Quecksilberamid, $Hg\,Cl_2 + Hg\,N_2\,H_4$, bestehe, sondern aus 3 At. beider Substanzen, $3\,Hg\,Cl_2 + 3\,Hg\,N_2\,H_4$, indem beim Erhitzen 2 At. Ammoniak, $2\,N_2\,H_6$, und 1 At. Quecksilberchlorid ausgeschieden werden; je 2 At. von dem ausgeschiedenen Queck-

Digitized by Google

silberchlorid vereinigen sich mit 1 At. Ammoniak zu Quecksilberchlorid-Ammoniak, so dafs $\frac{3}{4}$ des Ammoniaks frei entweichen. Quecksilberbromid verhält sich auf dieselbe Weise, wie Quecksilberchlorid gegen Ammoniak, so dafs auch beim Erhitzen des Quecksilberoxydbromids Quecksilberbromid-Ammoniak und Ammoniak fortgehen und Quecksilberstickstoffbromid zurückbleibt. Das Quecksilber verhält sich in diesen Verbindungen auf dieselbe Weise, wie das Kalium gegen Ammoniak; der olivenfarbene Körper, welchen man durch Einwirkung von Kalium auf trockenes Ammoniakgas erhält, ist Kaliumamid, $3\,K\,N_2\,H_4$, und der graphitähnliche, welchen man durch Erhitzen des Kaliumamids, wobei Ammoniak fortgeht, erhält, Kaliumstickstoff $K_8\,N_2$.

Das Antimonoxyd erhält man auf nassem und trocknem Wege in zwei Formen krystallisirt, in regulären Octaedern und in Prismen; auf trocknem Wege, indem man Antimon bei Luftzutritt verbrennt; gelegentlich erhält man es in grofsen Mengen bei der Darstellung von Schwefelantimon aus den Erzen, Bonsdorff und Zinken haben es auf diese Weise erhalten; die Octaeder sitzen oft auf den Prismen, durch einen Löthrohrversuch kann man sich leicht überzeugen, dafs sie nicht arsenige Säure sind. Auf nassem Wege erhält man es, wenn man Antimonoxyd in kochendem wässrigem Natron auflöst und die Flüssigkeit beim Ausschlufs der Luft erkalten läfst; zuweilen erhält man auf diese Weise mefsbare reguläre Octaeder; versetzt man eine Brechweinsteinauflösung mit Ammoniak, Natron, Kali, von dem letzteren darf man jedoch keinen Ueberschufs anwenden, oder mit kohlensauren Alkalien, so scheidet sich nach einiger Zeit Antimonoxyd aus, jedoch in so kleinen Krystallen, dafs man sie nur unter dem Mikroscop untersuchen kann; sie scheinen Octaeder zu seyn. Setzt man zu einer kochenden Auflösung von kohlensaurem Natron eine kochende Auflösung von An-

Digitized by Google

timonchlorür hinzu, so scheidet sich das Antimonoxyd in Prismen aus, ganz denen ähnlich, welche in der Natur vorkommen. Versetzt man kalt eine Auflösung von Antimonchlorür mit einem Alkali oder kohlensauren Alkali, so erhält man einen flockigen Niederschlag, welcher in der Regel schon beim Auswaschen und stets beim Trocknen zu einem aus Octaedern bestehenden Pulver zerfällt. Auf nassem Wege kann man keine Verbindung des Antimonoxyds, wie für einige Fälle H. Rose dieses schon gefunden hat, erhalten; schmilzt man dagegen Antimonoxyd mit kohlensaurem Natron, so entweicht Kohlensäure, und zwar ohngefähr so viel, dafs der Sauerstoff des Antimonoxyds sich zu dem des Natrons, welches Kohlensäure abgegeben hat, wie 3 : 1 verhält. Uebergiefst man die Masse mit Wasser, so ist in der Flüssigkeit kaustisches Natron enthalten. Die arsenige Säure verbindet sich mit Weinsteinsäure und Traubensäure zu ähnlichen Salzen, wie das Antimonoxyd, welche in einer frühern Abhandlung schon beschrieben worden sind.

In bestimmbaren Krystallen kann man nur das antimonsaure Natron erhalten; am besten, indem man eine wässrige Auflösung von antimonsaurem Natron mit Natron versetzt. Antimonsaures Natron, mit Antimonsäure dargestellt, welche durch Zersetzen von Antimonsuperchlorid erhalten wurde, wozu Chlor in grofsem Ueberschufs geleitet war, bildete quadratische Prismen mit horizontaler Endfläche; die End- und Seitenkanten der Krystalle sind stets scharf, was bei den Prismen des Antimonoxyds nicht der Fall ist. Zuweilen sind die Prismen so niedrig, dafs sie als Tafeln erscheinen. Diese Krystalle beobachtet man in vielen Fällen, in denen die Bildung von antimonigsaurem Natron angegeben ist. Versuche, antimonigsaures Natron in Krystallen nach den gewöhnlichen Angaben zu erhalten, mifslangen; wenn Krystalle erhalten wurden, so waren es Krystalle von antimon-

Digitized by Google

saurem Natron. Die Oxydationsstufen des Antimons sind, wie bekannt, von Berzelius untersucht und genau bestimmt worden; nach seinen Untersuchungen kann die antimonige Säure aus gleichen Atomen Antimonsäure und Antimonoxyd bestehen, auf eine ähnliche Weise also zusammengesetzt seyn, wie er es zuerst beim Magneteisenstein nachgewiesen hat. Antimonige Säure wurde durch Erhitzen des basisch salpetersauren Antimonoxyds und durch starkes Glühen von Antimonsäure, die aus Antimonsuperchlorid bereitet worden war, dargestellt. Sie wurde in einer Retorte mit Antimonsulfür geschmolzen und aus der schwefligen Säure, welche dabei entweicht, wurde ihr Sauerstoffgehalt bestimmt; die Verbindung, welche untersucht wurde, enthielt, wie Berzelius es gefunden hat, auf 100 Antimon 24,8 Sauerstoff. Diese Substanz wurde mit kohlensaurem Natron geschmolzen, wobei Kohlensäure fortging, mit vielem Wasser ausgekocht und filtrirt. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gesättigt, wodurch ein weifser Niederschlag entstand, welcher gröfstentheils Antimonoxyd war. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde in Salzsäure aufgelöst und die verdünnte Auflösung mit kohlensaurem Natron gefällt. Dieser Niederschlag bestand gröfstentheils aus Antimonsäure mit etwas Antimonoxyd. Zur Untersuchung dieser Niederschläge wurde Weinstein angewandt. Antimonoxyd bildet damit das bekannte, leicht krystallisirbare Doppelsalz, Antimonsäure eine sehr leicht lösliche Verbindung, welche an der Luft eintrocknet, ohne Spuren von Krystallisation. Der erste Niederschlag gab fast nur Krystalle von Brechweinstein, der zweite gleichfalls Krystalle von Brechweinstein, doch viel mehr von der eintrocknenden Verbindung; da diese das Krystallisiren des Brechweinsteins hindert, so war es nicht möglich, die Menge desselben zu bestimmen. Löst man Antimonoxyd in wässrigem Natron auf, so sondern sich beim Zutritt der Luft

Digitized by Google

nach einiger Zeit Krystalle von antimonsaurem Natron aus; dieselben Krystalle bilden sich, wenn man eine heifse Auflösung von Schwefelantimon in kohlensaurem Natron dem Zutritt der Luft so lange aussetzt, dafs sie Sauerstoff anziehen kann; sie sind dem Kermes häufig beigemengt. Berthier führt an, dafs sich durch Einwirkung des Antimons auf Salpetersäure Antimonoxyd, antimonige Säure und Antimonsäure bilde. Wendet man verdünnte Salpetersäure und keine erhöhte Temperatur an, so bildet sich ein krystallinischer Körper, welcher basisch salpetersaures Antimonoxyd ist; wendet man aber concentrirte kochende Salpetersäure an, und digerirt die erhaltene Verbindung, nachdem man mit kohlensaurem Natron die Salpetersäure weggenommen hat, mit Weinstein und Wasser, so löst sie sich vollständig auf. Aus der Auflösung erhält man vermittelst Abdampfen zuerst viel Brechweinstein, zuletzt aber die an der Luft eintrocknende Verbindung von weinsaurer Antimonsäure und weinsaurem Kali, die von Berzelius schon beobachtet wurde, welcher darin eine Modification des Antimonoxyds vermuthete. Setzt man von dem mit concentrirter Salpetersäure erhaltenen oxydirten Antimon so lange zu einer kochenden Natronauflösung hinzu, als sich noch etwas auflöst und setzt dann etwas Natron im Ueberschufs hinzu, so sondert sich beim Erkalten der Flüssigkeit antimonsaures Natron aus, indem Antimonoxyd gelöst bleibt.

Digerirt man Antimonsulfid (Goldschwefel) mit Natron, so bildet sich das bekannte Natriumantimonsulfid und antimonsaures Natron, welches ungelöst zurückbleibt. Aus der Auflösung erhält man das Schwefelsalz in Krystallen, sie enthält kein unterschwefligsaures Natron. Man könnte hieraus schliefsen, dafs der Goldschwefel eine bestimmte Verbindung von Antimon und Schwefel sey, wogegen andere Versuche sprechen; denn den Schwefel, welcher mehr darin

Digitized by Google

enthalten ist, als im Antimonsulfür, kann man bei derselben Temperatur, wobei der Schwefel kocht, überdestilliren und durch Auflösungsmittel, z. B. Schwefelkohlenstoff, ausziehen. Jene Zersetzung ist auch nicht entscheidend; denn wenn man Antimonoxyd, Schwefel und Natron digerirt, so giebt das Antimonoxyd $\frac{1}{5}$ seines Antimons an Schwefel ab, welcher damit Antimonsulfid bildet, und ändert sich in Antimonsäure um. Diese Zersetzung findet gleichfalls statt, wenn man Antimonsulfür, kohlensaures Natron, Schwefel, Kalkerde und Wasser zusammenkocht, und hiernach mufs die Vorschrift zur Bereitung des Goldschwefels geändert werden; man erhält die gröfste Menge desselben, wenn man 18 Th. Antimonsulfür, 12 Th. wasserfreies kohlensaures Natron, 13 Th. Kalkerde und $3\frac{1}{4}$ Th. Schwefel anwendet; denn $8\,Sb_2\,S_3$, 18 $(Na\,O,\,CO_2)$, 16 S und 36 Ca O geben 3 $(Na\,O,\,Sb_2\,O_5)$, 5 $(Na\,S,\,Sb_2\,S_5)$, 18 $(Ca\,O,\,C\,O_2)$ und 18 $(Ca\,O,\,H_2\,O)$; der Ueberschufs an Kalkerde bewirkt eine schnellere Zersetzung des kohlensauren Natrons.

Bildung salpetrigsaurer Salze auf direktem Wege.

Leitet man, nach Fritzsche*), die durch gelinde Erwärmung von rauchender Salpetersäure sich entwickelnden rothen Dämpfe durch Kali- oder Natronlauge, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, und fällt mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man viel salpetrigsaures Silberoxyd.

Barytwasser gab nach dem Sättigen mit salpetriger Säure,

*) Bullet. de St. Petersb. T. VI. p. 183.

Digitized by Google

Verdampfen zur Trockene und Auslaugen der erhaltenen Salzmasse mit wenig Wasser, neben ungelöstem salpetersauren Baryt, eine Auflösung, aus der durch mehrmaliges Umkrystallisiren viel salpetrigsaurer Baryt erhalten wurde.

Leitet man die salpetrige Säure durch sehr fein zertheiltes, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Bleioxyd, so verwandelt sich dieses bald in eine weifse Masse, die sich endlich ganz in der Flüssigkeit auflöst. Die dunkelgelbe Auflösung liefert bei gelindem Verdampfen viel salpetrigsaures Bleioxyd, neben verhältnifsmäfsig wenig salpetersaurem Salz.

Salpetrige Säure, aus Stärkmehl und Salpetersäure entwickelt, ist der salpetrigen Salpetersäure noch vorzuziehen.

Freie unterschweflige Säure.

Langlois*) und Persoz ist es gelungen, die unterschweflige Säure zu isoliren, deren Darstellung aus unterschwefligsaurem Strontian von Herschel, mittelst Schwefelsäure, und von Gay-Lussac mittelst in Weingeist aufgelöster Salzsäure vergebens versucht wurde.

Langlois zersetzt unterschwefligsaures Kali, auf gewöhnlichem Wege durch Kochen von saurem schwefligsaurem Kali mit Schwefel dargestellt, mit Ueberchlorsäure. Das unterschwefligsaure Kali bildet prismatische Krystalle, ist nicht zerfliefslich, röthet Lackmustinktur und wird in seiner wässerigen Auflösung durch Säuren nicht zersetzt; merkwürdigerweise giebt aber die Mutterlauge, aus der sich die Krystalle des unterschwefligsauren Kali's abgesetzt haben, mit

*) Compt. rend. T. 10. p. 461.

Digitized by Google

Säuren einen Niederschlag von Schwefel, unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Der Punkt, wo die Flüssigkeit bei der Zersetzung von unterschwefligsaurem Kali mittelst Ueberchlorsäure weder ersteres noch letztere enthält, ist bei einiger Aufmerksamkeit leicht zu treffen; man filtrirt dann die Flüssigkeit von dem überchlorsauren Kali ab, und verdampft sie in sehr gelinder Wärme oder am besten im leeren Raume über Schwefelsäure, bis zur Syrupconsistenz.

Persoz, welcher die schweflige Säure, dem Cyan ähnlich, als ein Radikal, und die Schwefelsäure z. B. als aus 2 Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Sauerstoff bestehend betrachtet, nennt demzufolge die unterschweflige Säure, $\dot{S}O_2 + \dot{S}$, *acide sulfo-sulfurique*, und ihr Analogon, die Schwefelsäure, $\dot{S}O_2 + O$, *acide oxy-sulfurique*.

Bei Wiederholung von Vauquelin's Versuch, welcher letztere in den verschiedenen beim Zusammenschmelzen von 8 Grm. Schwefel und 10 Grm. kohlensaurem Natron entstandenen Produkten nicht mehr allen Schwefel wiedererhalten konnte, fand Persoz, dafs sich hierbei ein unterschwefligsaures Salz bilde. Als er 80 Grm. Schwefel mit 100 Grm. reinem und trocknem kohlensaurem Kali in der Rothglühhitze zusammenschmolz, die erkaltete, pulverisirte Masse wiederholt mit Alkohol von 40° behandelte, erhielt er, neben der durch Schwefelkalium stark gelb gefärbten Auflösung einen pulverigen Rückstand, der wie es schien alle Eigenschaften des schwefelsauren Kali's besafs. Die heifse wässerige Auflösung dieses Salzrückstandes krystallisirte beim Erkalten wieder, fällte stark die Barytsalze und entwickelte mit verdünnten Säuren weder schweflige Säure, noch setzte sie Schwefel ab. Erhitzte man indessen das Salz in einer Röhre, so sublimirte eine gewisse Quantität Schwefel, und beim Erwärmen mit Salpetersäure fand, unter Ab-

Digitized by Google

satz von Schwefel, Zersetzung derselben Statt. Eine weitere Untersuchung zeigte, dafs dieses Salz unterschwefligsaures Kali sey.

Aus diesem Salze stellte Persoz durch doppelte Zersetzung mittelst salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd, unterschwefligsaures Bleioxyd dar, welches zur Bereitung der freien Säure dient. Man zersetzt das in hinreichendem Wasser zertheilte und vorher gut ausgewaschene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff und verdampft die, von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit entweder im Wasserbade oder im leeren Raume. Die Säure zersetzt sich in der Wärme erst dann merklich, wenn sie schon ziemlich concentrirt ist.

Die concentrirte Säure ist eine farblose, stark saure und bittere, jedoch nicht ätzende Flüssigkeit, die sich bei 80° in Schwefel und schweflige Säure zersetzt. Ihr spec. Gew. ist ohngefähr doppelt so grofs als das des Wassers. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien und Erden, fällt nicht Kalk- oder Strontianwasser, Eisen-, Zink- und Kupfersalze, giebt aber mit Barytwasser einen auf Zusatz von mehr Wasser oder von Salpetersäure verschwindenden Niederschlag. Bleisalze werden weifs gefällt; der Niederschlag wird aber durch Wärme schwarz.

Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein zuerst gelblich-weifser, bald aber schwarz werdender Niederschlag von Schwefelsilber und schwefelsaurem Silberoxyd. Quecksilber- und Platinoxydsalze werden schwarz gefällt. Gerade so verhält sich unterschwefligsaures Kali.

Mit concentrirter Salpetersäure zersetzt sich die Säure sogleich, indem sich, unter Absatz von Schwefel, Stickoxydgas entwickelt; die Flüssigkeit enthält dann Schwefelsäure. Von Chlorsäure wird die unterschweflige Säure, jedoch nicht ihr Kalisalz, sogleich unter heftiger Einwirkung zersetzt, indem Chlor, Schwefel und Schwefelsäure auftreten.

Digitized by Google

Von Ueberchlorsäure erleidet sie keine Veränderung. Langlois.

Persoz giebt an, dafs die unterschweflige Säure, *acide sulfo-sulfurique*, durch Zinnchlorür, unter Bildung von Schwefelzinn zersetzt wird. Eisenoxyd- und Uranoxydsalze werden davon zu Oxydulsalzen reducirt. Quecksilberoxyd- und Quecksilberoxydul-Salze sollen davon weifs oder grünlich-gelb gefällt werden, überhaupt verhalte sie sich ganz analog der ihr correspondirenden Schwefelsäure.

In einer späteren Notiz*) sagt Persoz ferner, dafs man die verschiedenen als unterschwefligsaure Salze bezeichneten Verbindungen nicht mit einander verwechseln dürfe; dafs bei der Bildung der zweifach unterschwefligsauren Salze mehrere ihrem Verhalten und Zusammensetzung nach verschiedene Salze entständen, in denen als Base bald ein Oxyd, bald ein Sulfür, oder endlich ein Gemenge einer Schwefelbase mit einer Sauerstoffbase enthalten sey.

Die *acide sulfo-sulfurique* entstehe ferner in grofser Menge durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser und endlich noch bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefelsäure.

Darstellung von unterschwefligsaurem Natron.

Das, in neuerer Zeit häufig bei der Daguerreotypie verwendete, unterschwefligsaure Natron, bereitet man sich, nach C. F. Capaun**) am besten auf folgende Weise:

Man kocht eine verdünnte Aetznatronlösung solange mit Schwefel, als sich noch darin auflöst. In die von dem nicht

*) Compt rend. T. X. p. 665.

**) Journ. für prakt. Chemie, Bd. XXI. S. 318.

Digitized by Google

aufgelösten Schwefel klar abgegossene Flüssigkeit wird, nach dem Erkalten, schweflige Säure geleitet, bis eine von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Probe noch eine weingelbe Farbe hat, also noch etwas unzersetztes Schwefelnatrium enthält, *keineswegs aber farblos erscheint.* Die Flüssigkeit wird jetzt filtrirt und in einer Porzellanschale bei raschem Feuer zur Syrupconsistenz verdampft, nach dem Erkalten mit ihrem halben Volum Alkohol vermischt und gut umgeschüttelt. Nach einigen Minuten theilt sich die Flüssigkeit in zwei Theile; die alkoholische nimmt die obere Hälfte ein und ist goldgelb gefärbt, während die untere wässerige wasserhell ist. Der Alkohol hat also alles Schwefelnatrium aufgenommen, während das unterschwefligsaure Natron im Wasser aufgelöst geblieben ist. Nun wird das Gefäss ruhig bei Seite gesetzt, damit das unterschwefligsaure Natron unter der Decke der alkoholischen Schwefelnatriumlösung in Krystallen anschiefsen könne, welches nach etwa 12 Stunden erfolgt. Die erhaltenen Krystalle sind, wenn nicht zu kleine Quantitäten verarbeitet wurden, ziemlich grofs und farblos.

Verbindung von Schwefelsäurehydrat mit Stickstoffoxyd.

Adolph Rose*) hat gefunden, dafs die in neuerer Zeit im Handel oft vorkommende Schwefelsäure, welche eine Auflösung von Eisenvitriol dunkelroth oder tief braunschwarz färbt, nicht, wie man gewöhnlich glaubte, Salpetersäure, sondern die schon von H. Rose**) beschriebene Verbindung

*) Poggend. Annal. Bd. L. S. 161.

**) Diese Annalen Bd. XXXII. S. 315.

Digitized by Google

von Stickstoffoxyd mit Schwefelsäure enthält. Wie schon Barruel und Wackenroder *) zeigten, geht bei der Destillation einer solchen Schwefelsäure diese Beimischung nicht mit über, sondern bleibt gröfstentheils im Rückstande.

Der Rückstand von der Destillation von 4 Pfd. Schwefelsäure, die mit 4 Unzen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gemischt war, entwickelte bei Zusatz von Wasser Stickoxydgas und verhielt sich überhaupt ganz so wie eine Auflösung von wasserfreiem schwefelsaurem Stickstoffoxyd in Schwefelsäure.

Um nachzuweisen, ob Stickoxyd, salpetrige Säure oder Salpetersäure mit der Schwefelsäure gemischt ist, verdünnt man am besten letztere mit Wasser, so lange noch Stickoxydgas entweicht, kocht einige Augenblicke und prüft mit einer Auflösung von Eisenvitriol und reiner Schwefelsäure. In dem Falle, wo salpetrige Säure oder Salpetersäure vorhanden war, tritt die dunkle Färbung ein, bei Stickoxyd nicht.

Stickstoffoxyd und salpetrige Säure kann man in concentrirter Schwefelsäure leicht von der Salpetersäure durch eine verdünnte Auflösung von saurem chromsaurem Kali unterscheiden, da beide die Chromsäure unter grüner Färbung der Flüssigkeit reduciren. Verdünnt man die Schwefelsäure vorher mit 6 Th. Wasser, so läfst sich zu dieser Prüfung auch sehr gut eine Auflösung von übermangansaurem Kali anwenden, welche bei Gegenwart von Stickstoffoxyd oder salpetriger Säure entfärbt wird.

Trockenes Stickoxydgas wird von reiner engl. Schwefelsäure rasch absorbirt, welche letztere bei fortgesetztem Hineinleiten von Stickstoffoxyd schön blau und dick syrupartig und zuletzt in eine weifse, krystallinische Masse verwandelt.

*) Diese Annalen Bd. XVIII. S. 152.

Digitized by Google

wird, die beim Erwärmen ohne Zersetzung schmilzt und beim Erkalten wieder erstarrt.

Versetzt man diese krystallinische Salzmasse mit Wasser, so entwickelt sich Stickoxyd und es bildet sich, je nach der Wassermenge, eine grüne, blaue und endlich farblose Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Masse unzersetzt auf und läfst sich damit destilliren. In der schwefelsauren Auflösung läfst sich weder Salpetersäure noch salpetrige Säure nachweisen.

Die Verbindung von Schwefelsäure mit Stickstoffoxyd wird durch Wasser beim Vorhandenseyn von Schwefelsäure leichter zersetzt als ohne letztere; in der Siedhitze geht die Zersetzung indessen vollständig vor sich.

Beim Durchleiten von salpetriger Säure durch englische Schwefelsäure erhielt A. Rose eine gelblich-grüne Flüssigkeit, aus der sich später eine weifse krystallinische Masse absonderte und welche ebenfalls die Verbindung von Stickoxyd mit Schwefelsäure darstellte. Da sich bei diesem Versuch kein Sauerstoff entwickelte, so scheint die salpetrige Säure beim Durchleiten durch Schwefelsäure in Stickstoffoxyd und Salpetersäure zersetzt worden zu seyn; ersteres verband sich mit der Schwefelsäure und letztere war in grofser Menge in der Mutterlauge vorhanden.

Leitet man schweflige Säure und Stickoxydgas in einen mit atmosphärischer Luft gefüllten grofsen Kolben, so entstehen, bei Gegenwart von Wasser und überschüssigem Stickoxyd diese Krystalle ebenfalls und bilden krystallinische schneeähnliche Flitter. Zersetzt man sie mit Wasser, so entwickelt sich reichlich Stickstoffoxyd; nach dem Kochen mit Wasser und Schwefelsäure läfst sich mittelst Eisenvitriol und Schwefelsäure keine Salpetersäure darin nachweisen, welche nothwendig hätte vorhanden seyn müssen, wenn die

Digitized by Google

Krystalle aus salpetriger Säure, Schwefelsäure und Wasser beständen.

Diese Krystalle sind es nun, die sich in den Bleikammern bei Bereitung der englischen Schwefelsäure bilden und die immer entstehen, wenn ein Ueberschufs von Stickstoffoxyd gegen atmosphärische Luft und schweflige Säure sich in denselben befindet, indem sich dann nur ein Theil des Stickstoffoxyds in salpetrige Säure verwandelt, diese die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt, welche sich alsdann gleich mit dem Stickstoffoxyd verbindet; sie werden sich ferner auch beim Ueberschufs von salpetriger Säure und atmosphärischer Luft bilden, indem die gebildete Schwefelsäure die salpetrige Säure in Stickstoffoxyd, womit sie sich verbindet, und in Salpetersäure zerlegt. Es ist defshalb nothwendig, dafs stets schweflige Säure in gehöriger Menge in der Kammer vorhanden ist.

Das analoge Verhalten der rothen rauchenden Salpetersäure mit dem schwefelsauren Stickstoffoxyd macht es, wie auch schon Berzelius erwähnt, wahrscheinlich, dafs sie als eine Auflösung einer Verbindung von Stickstoffoxyd mit Salpetersäure in überschüssiger Salpetersäure zu betrachten sey.

Verdünnt man englische Schwefelsäure mit soviel Wasser, dafs ihr spec. Gewicht 1,2 wird, setzt schwefelsaures Stickstoffoxyd oder Salpetersäure hinzu und erhitzt, bis Schwefelsäure überdestillirt, so hat man im Rückstande immer reine Schwefelsäure, namentlich wenn die zurückbleibende Säure ein spec. Gewicht von 1,84 hat. Hiernach müfste eine Säure von dieser Concentration immer frei von jeder Oxydationsstufe des Stickstoffs seyn.

Um sich also eine reine Schwefelsäure zur Bereitung der Salzsäure zu verschaffen, braucht man nur dieselbe, gleichviel, ob sie schwefelsaures Stickstoffoxyd oder Salpe-

Digitized by Google

tersäure enthält, mit zwei Theilen Wasser zu vermischen und sie dann so lange in einer Retorte zu erhitzen, bis Dämpfe von Schwefelsäure übergehen, wobei man zugleich den Vortheil hat, dafs die Säure ein specifisches Gewicht von 1,85 hat.

Verhalten der schwefligen Säure gegen Untersalpetersäure; Theorie der Schwefelsäurefabrikation.

Eine mit der vorstehenden von A. Rose verwandte Untersuchung über die Natur der in den Bleikammern sich bildenden Krystalle ist von F. de la Provostaye*) mitgetheilt worden, ohne dafs letzterer von Rose's Arbeit Kenntnifs hatte.

Das Hauptresultat von de la Provostaye's Versuchen ist folgendes:

Trockene schweflige Säure und trockene Untersalpetersäure (durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd gewonnen) wirken im Gaszustand und unter gewöhnlichem Luftdruck nicht auf einander, werden beide Gase aber, im wasserfreien Zustande, durch einen starken Druck flüssig gemacht, so geht eine Verbindung vor sich. Man bewirkt diefs, indem man beide Gase, in einer doppelt gekrümmten Röhre condensirt, zusammenbringt.

Das Produkt der Verbindung bildet seidenartige, glänzendweifse Krystallhäufchen; es schmilzt bei 217° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die bei der Siedhitze des Quecksilbers roth wird und ohne Veränderung überdestillirt. Die

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LXXIII. p. 362.

Digitized by Google

Krystalle ziehen leicht Feuchtigkeit an und zersetzen sich nach und nach in Schwefelsäure und salpetrigsaure Dämpfe. Mit Wasser zusammengebracht, entwickelt sich viel Stickoxydgas, während neben Schwefelsäure noch viel davon aufgelöst bleibt.

Wasserhaltige Alkalien zersetzen sie ebenfalls; Aetzbaryt wird, beim Erhitzen damit, plötzlich glühend, es entwickeln sich rothe Dämpfe und es bleibt schwefelsaurer Baryt. Leitet man trockenes Ammoniak über die geschmolzene Verbindung, so entwickelt sich viel Stickstoff, und es entsteht ein weifser Körper, der die Eigenschaften des sauren schwefelsauren Ammoniaks besitzt.

Salpetersäure, Kleesäure und Essigsäure zersetzen die Verbindung; Salzsäure bildet damit eine Art Königswasser. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein; beim Erwärmen löst sie sich ohne Zersetzung und in allen Verhältnissen darin auf. Die Auflösung hat eine grünlich-gelbe Farbe, welche so charakteristisch ist, dafs man hieran Spuren dieses Körpers in der Schwefelsäure erkennen kann. Mit Indigo liefert die schwefelsaure Auflösung, im concentrirten Zustande, eine Reihenfolge prächtiger Farben; in der Kälte ist die Färbung grün, sie geht beim Erwärmen in rosenroth über und durchläuft dann alle möglichen Nüançen von mehr oder weniger dunklem Purpurroth. Das spec. Gewicht der Verbindung ist 2,14.

Bei der auf sinnreichem Wege ausgeführten Analyse fand Provostaye die Verbindung aus 27,0 — 27,36 pCt. Schwefel, und 11,90 — 12,06 Stickstoff zusammengesetzt, welche Zahlen zu der Formel

$$SO_2, O + SO_2, N_2O_4$$

führt; diese Formel verlangt 27,18 Schwefel und 11,96 Stickstoff.

Die Reaction, welche beim Zusammenkommen von

Digitized by Google

schwefliger Säure und Untersalpetersäure eintritt, läfst sich durch folgendes Schema versinnlichen:

$$2(N_2O_4 + SO_2) = \left\{\begin{matrix} SO_2, O \\ SO_2, N_2O_4 \end{matrix}\right\} + N_2O_3.$$

Die salpetrige Säure, N_2O_3, entweicht, wenn man die Röhre öffnet, worin man die condensirten Gase zusammengebracht hat, mit Heftigkeit.

Provostaye schreibt der Eigenschaft dieser Verbindung, sich in Schwefelsäure aufzulösen und damit zu krystallisiren, die verschiedenen Resultate zu, welche von den Chemikern erhalten wurden, die sich mit der Analyse der in den Bleikammern entstehenden Krystalle beschäftigten.

Um sich von dem Vorgang in den Bleikammern Rechenschaft zu geben, stellte Provostaye folgenden Versuch an: Er liefs einen Strom von schwefliger Säure in eine Flasche treten, welche Salpetersäure enthielt. Die Flasche communicirte durch gekrümmte Röhren mit einer anderen, welche Schwefelsäure enthielt, mit einer dritten, wasserhaltigen und mit einer vierten trockenen. Die Salpetersäure zersetzte sich vollständig; die erste Flasche enthielt bald nur Schwefelsäure, es gingen rothe Dämpfe in das zweite Gefäfs über und es bildeten sich darin, beim Zutreten der schwefligen Säure, weifse feste Krystalle.

In den Bleikammern findet derselbe Prozefs statt. Man läfst schweflige Säure, Stickoxyd und Luft, oder mit anderen Worten, schweflige Säure und Untersalpetersäure im Entstehungsmoment hineintreten. Diese Körper finden Schwefelsäure vor, welche den Boden der Kammern bedeckt; die schweflige Säure erzeugt alsdann mit der Untersalpetersäure die erwähnte krystallinische Verbindung, die sich in der Schwefelsäure auflöst. Das Wasser, welches man fortwährend in die Kammern hineinbringt, zersetzt das neue Pro-

Digitized by Google

dukt, wodurch eine neue Quantität Schwefelsäure und Stickoxydgas entsteht.

Provostaye hat ferner auf direktem Wege eine Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit schwefliger Säure und Untersalpetersäure hervorgebracht. Die Vereinigung geht sogleich und ohne bemerkbare Zersetzung vor sich. Das Produkt besafs denselben Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der ohne Schwefelsäure dargestellten Verbindung. Es entwickelte sich in diesem Falle keine salpetrige Säure, $N_2 O_3$. Diefs bestätigt die für die krystallinische Verbindung angenommene Zusammensetzung: $SO_2, O + SO_2 O, N_2 O_4$. Der Körper: $SO_2, N_2 O_4$ kann also für sich und ohne Gegenwart von Schwefelsäure nicht bestehen; er erinnert an eine von H. Rose*) entdeckte und von ihm *schwefelsaures Schwefelchlorid* genannte Verbindung, $SCl_6, 5SO_3$. Die Analogie beider Verbindungen wird vollkommen, wenn man die letztere durch $S_2 Cl_2 O_5$ ausdrückt, denn

$$\left\{ \begin{matrix} SO_2\ Cl_2 \\ SO_2, O \end{matrix} \right.$$

entspricht genau der Formel

$$\left\{ \begin{matrix} SO_2, N_2 O_4 \\ SO_2, O \end{matrix} \right.$$

welche die fragliche Verbindung ausdrückt.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwässern; Schwefelwasserstoffmesser.

A. du Pasquier**) wendet nicht sowohl zur Entdeckung als auch zur quantitativen Bestimmung von freiem

*) Diese Annalen Bd. XXVIII. S. 184.

**) Ann. de chim. et de phys. T. LXXIII. p. 310.

Digitized by Google

oder gebundenem Schwefelwasserstoff in Mineralwässern eine alkoholische Auflösung von Jod, die einen bekannten Gehalt an letzterem hat, an. Er nennt sein hierzu, nach dem Princip des Gay-Lussac'schen Chlorometers, erfundenes Instrument, *Sulfhydrometer.*

Es besteht einfach aus einer graduirten Röhre, die an einem Ende zu einer Haarröhre ausgezogen, an dem anderen mit einem Kork verschlossen und mit der Jodtinktur gefüllt ist.

Will man den Schwefelwasserstoff in einem Mineralwasser bestimmen, so versetzt man eine gewogene Quantität davon mit etwas Stärkekleister und läfst aus der graduirten Röhre tropfenweise und unter Umrühren die Jodlösung hineinfallen. Das Jod zersetzt augenblicklich den Schwefelwasserstoff, indem es ihm seinen Wasserstoff entzieht; der Schwefel fällt nieder. So lange noch Spuren von Schwefelwasserstoff vorhanden sind, verschwindet das Jod in dem Maafse, als man es in die Flüssigkeit bringt und das Stärkmehl bringt keine Färbung hervor; so wie die Sättigung eingetreten ist, kommt die blaue Farbe zum Vorschein. Man sieht alsdann nach, wie viel Grade der Flüssigkeit verbraucht worden sind.

Die Jodlösung ist so zusammengesetzt, dafs jeder Grad 1 Centigr. Jod und jeder zehntel Grad 1 Milligr. Jod entspricht. Hat man z. B. auf 1 Liter Schwefelwasser eine 5,7 Grad entsprechende Menge Jodlösung verbraucht, so läfst sich hieraus leicht berechnen, wie viel dieses Liter an Schwefelwasserstoff enthielt, da leicht zu finden ist, wie viel Wasserstoff von 0,057 Jod aufgenommen wird. Kennt man die Quantität des Wasserstoffs dem Volum nach, so hat man auch das Volum des Schwefelwasserstoffs, da es genau dasselbe ist.

Digitized by Google

Phosphordarstellung.

Bekanntlich entbinden sich bei der ersten Destillation des Phosphors aus saurem phosphorsaurem Kalk viele Gase, welche Phosphor enthalten. Diese Gase sind anfangs Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserdampf, endlich aber Phosphorwasserstoff, welcher letztere sich an der Luft entzündet. Durch diesen Verbrennungsprozefs geht viel Phosphor verloren. Das Phosphorwasserstoffgas wird sich aber in desto reichlicherer Menge bilden, je mehr das zur Destillation angewandte Gemisch Wasser enthielt, denn nur durch die Einwirkung der Kohle auf den sauren phosphorsauren Kalk und auf das Wasser bei höherer Temperatur entsteht das Phosphorwasserstoffgas.

Man kann, nach Leykauf*), diesem Uebelstande theilweise vorbeugen, wenn man das Gemenge von saurem phosphorsaurem Kalk und Kohle (einige Antheile Schwefelsäure eingerechnet) stark erhitzt, ehe man es destillirt. Gewöhnlich geschieht diefs in einem kupfernen Kessel, in welchem die Masse so lange erhitzt wird, bis der Boden des Kessels roth glüht, indem man fleifsig umrührt. Gleich darauf mufs man es in die Retorte bringen und den Phosphor überdestilliren.

Gewöhnlich rechnet man auf 1 Theil sauren phosphorsauren Kalk $\frac{1}{4}$ Kohle, was hinreicht, wenn die Kohle sorgfältig ausgeglüht war. Ist diefs aber nicht der Fall, so mufs man $\frac{1}{16}$ Kohle mehr (also $\frac{5}{16}$) nehmen. — Auf das Gemisch in der Retorte streut man dann noch etwas grobes Kohlenpulver.

Um den erhaltenen Phosphor, der nicht zum zweitenmal destillirt zu werden braucht, von mit übergegangenem

*) Journal für prakt. Chem. Bd. XXI. S. 317.

Digitized by Google

Oxyd zu befreien, schmilzt man ihn bei 40° C., wobei das schwerer schmelzbare Oxyd obenauf schwimmt, was beim Pressen durch weifsgares Leder zurückbleibt.

Ueber das sogenannte Phosphorhydrat.

Pelouze*) hat die weifse Kruste, welche den alten Phosphor bedeckt, für ein Hydrat desselben erklärt, wogegen H. Rose**) dieselbe nur für Phosphor in einem anderen Aggregatzustande hält. Mulder***) glaubt dagegen, sie sey eine Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff; er bemerkte, wie die weifsen Phosphorstangen von lufthaltigem destillirtem Wasser roth gefärbt wurden und erhielt unmittelbar eine ähnliche weifse Substanz, als er Phosphorwasserstoff auf rothes Phosphoroxyd leitete.

Nach Versuchen von Marchand†), die mit Rose's Behauptung übereinstimmen, ist diese weifse Kruste nichts anders, als Phosphor in verändertem Aggregationszustande. Als er dieselbe in einem Glasröhrchen in heifsem Wasser schmolz, verwandelte sie sich, ohne Gewichtsänderung, wieder in gewöhnlichen Phosphor um. Die Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff ist der weifsen Rinde sehr ähnlich, unterscheidet sich aber wesentlich davon durch ihr Verhalten in der Hitze.

*) Diese Annalen Bd. III. S. 52.
**) Poggend. Annal. Bd. XXVII. S. 563.
***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII. S. 383.
†) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX. S. 508.

Digitized by Google

Ueber die Oxydation des Phosphors bei Gegenwart von andern Substanzen.

Graham hat bekanntlich gezeigt, dafs Phosphor in einer Luft, welche eine geringe Menge Chlor, ölbildendes Gas, Aetherdampf, Schwefelwasserstoffgas, Terpentinöldampf enthält, die Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, verliert, und zwar schützen, nach ihm, eine Beimengung von

1 Vol. ölbildendes Gas auf . . . . 450 Vol. Luft
4 „ Chlorgas auf . . . . . 100 „ „
20 „ Schwefelwasserstoffgas auf . . 100 „ „

den Phosphor gänzlich gegen das langsame Verbrennen bei + 18° C. und gewöhnlichem Luftdruck.

Dr. Vogel jun. *) in München fand, dafs aufser den genannten Substanzen auch noch Schwefelkohlenstoff, Kreosot, Eupion und schwefligsaures Gas diese Eigenschaft besitzen und zwar ersterer, der Schwefelkohlenstoff, vorzugsweise.

Ein mit Schwefelkohlenstoff-haltiger Luft in Berührung gewesenes Stück Phosphor kann mehrere Tage der Luft ausgesetzt werden, ohne seine Leuchtkraft wieder zu erlangen. Man kann sogar in schwefelkohlenstoffhaltiger Luft die Temperatur des Phosphors auf + 35,8° C. erhöhen, ohne die mindeste Lichterscheinung wahrzunehmen. Bei Anwendung von Phosphor zu eudiometrischen Versuchen ist also dieses Verhalten zu beachten.

Zusammensetzung der krystallisirten Phosphorsäure.

Die schwierige Krystallisirbarkeit der Phosphorsäure machte es bis jetzt unausführbar, auf analytischem Wege die

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XIX. S. 394.

Digitized by Google

Existenz der verschiedenen Hydrate der Phosphorsäure darzuthun, welche Graham in seiner schönen Arbeit mit fast unumstöfslicher Gewifsheit nachgewiesen hat.

Peligot*) bemerkte in Flaschen, in welchen Phosphorsäure seit mehrern Jahren aufbewahrt worden war, verschiedene Lagen von krystallisirter Säure, die durch eine dicke Schicht syrupartiger Säure getrennt waren. Die obern Krystalle waren durchsichtig, hart, dem Candiszucker ähnlich; die untere Krystallisation war verwirrt, undurchsichtig, wie Honigzucker.

Bei der Analyse der oberen Krystalle, durch Erhitzen mit Bleioxyd, ergab sich ein Wasserverlust von 28,4 pCt. Eine 3 At. Wasser enthaltende Phosphorsäure hätte 27,4 pCt. verlieren müssen. Die Krystalle besafsen die Eigenschaften des dreibasischen Hydrats und werden durch salpetersaures Silberoxyd gelb gefällt.

Die Krystalle auf dem Boden der Flasche gaben bei der Analyse einen Wasserverlust von 23,2 — 23,7 pCt. — Die Formel $P_2 O_5$, 2 $H_2 O$ verlangt 20,1 pBt. — Die Krystalle fällten salpetersaures Silberoxyd weifs.

Bei der Analyse des geglühten, einbasischen Hydrats erhielt Peligot in 4 Versuchen 12,4 — 12,3 — 13,1 und 12,4 pCt. Wasser. Die Formel $P_2 O_5$, $H_2 O$ verlangt 11,2 pCt.

Jod, in den Produkten des Brandes einer Steinkohlengrube.

Bussy**) machte die Beobachtung, dafs der Salmiak, welcher sich unter den Sublimationsprodukten einer durch

*) Annal. de chim. et de phys. T. LXXIII. pag. 286.

**) Journ. de pharm. T. XXV. S. 718.

Digitized by Google

Tagebau betriebenen, in Brand gerathenen Steinkohlengrube in Commentey, Dep. Allier befindet, *jodhaltig* ist. Das, als jodwasserstoffsaures Ammoniak darin vorhandene Jod läfst sich indessen, merkwürdiger Weise, nur in den frischen oder gut aufbewahrten Proben dieser Produkte nachweisen.

Ueber die Zusammensetzung des Jodstickstoffs.

Marchand*) suchte die Zusammensetzung des Jodstickstoffs, welchen Millon, so wie die übrigen detonirenden Verbindungen dieser Art, nur aus zwei Elementen bestehend betrachten will, auf direktem Wege auszumitteln, um namentlich über den Wasserstoffgehalt derselben zu entscheiden.

Er rieb noch feuchten Jodstickstoff, nach der Mitscherlich'schen Methode durch Fällung einer Auflösung von Jod in Königswasser mittelst Ammoniak dargestellt, mit feucht erhaltenem chromsaurem Bleioxyd zusammen, brachte die Mischung in eine Liebig'sche Verbrennungsröhre, deren Spitze offen war, und trocknete die Mischung in 40° warmem Sand, mittelst eines durchgesogenen Luftstroms.

Nach beendigter vorsichtiger Verbrennung zeigte das Chlorcalciumrohr eine, wenn gleich geringe, Gewichtszunahme.

Da dieses Resultat indessen zweifelhaft war, so suchte Marchand auf indirektem Wege über den Wasserstoffgehalt zu entscheiden, indem er vollkommen im Vacuo über Schwefelsäure getrockneten Jodstickstoff in kleinen Portionen

*) Journ. für prakt. Chemie. Bd. XIX. S. 1.

Digitized by Google

hintereinander unter einer sehr grofsen Glocke detoniren liefs. Die Produkte der Detonation enthielten unzweifelhafte Spuren von jodwasserstoffsaurem Ammoniak.

Marchand nimmt hiernach folgende Zusammensetzung für den Jodstickstoff an, ohne sie indessen für erwiesen zu halten:

			in 100 Theilen.
2 At.	Jod	1579,50	— 88,66
2 „	Stickstoff . . .	177,08	— 9,94
4 „	Wasserstoff . .	24,96	— 1,40
		1781,54	— 100,00.

Die Formel $J_3 N$ wäre also aus den Lehrbüchern zu verbannen.

Ueber das Vorkommen des Fluors im thierischen Körper.

G. O. Rees*) giebt an, dafs es ihm nicht gelungen sey, Fluor in den Knochen, Zähnen und dem Harne auf dem gewöhnlichen Wege nachzuweisen und schliefst daraus, dafs das Fluorcalcium aus der Liste der Bestandtheile thierischer Körper zu streichen sey.

Erdmann**) fand indessen, dafs diese Angabe, wie zu erwarten war, durchaus auf ungenauen Versuchen beruhe, und dafs namentlich menschliche Röhrenknochen, so wie Zähne sehr leicht und deutlich nachweisbares Fluor enthalten.

*) Phil. Mag. Jan. 1840.

**) Journ. für prakt. Chem. Bd. XIX. S. 446.

Digitized by Google

Zusammensetzung der natürlichen, in Toskana gewonnenen Boraxsäure.

Wittstein*) hat die seit einigen Jahren in grofser Menge im Handel vorkommende toskanische Boraxsäure **) einer quantitativen Analyse unterworfen, nach deren Resultat sie in 100 Theilen zusammengesetzt ist, aus:

Organischer Materie	*Spuren.*
Schwefels. Manganoxydul	„
„ Eisenoxyd	0,365
„ Thonerde	0,320
„ Kalkerde	1,018
„ Magnesia	2,632
„ Ammoniak	8,508
„ Natron	0,917
„ Kali	0,369
Chlorammonium	0,298
Kieselsäure	1,200
Schwefelsäure (an Boraxsäure geb.) . .	1,322
Krystallisirte Boraxsäure	76,494
Wasser (den Salzen angehörend) . . .	6,557
	100,000.

Darstellung reiner Boraxsäure.

Da die nach den gewöhnlichen Vorschriften der Pharmacopöen durch Zerlegung des Boraxes mittelst Schwefelsäure dargestellte Boraxsäure immer eine nicht unbedeutende

*) Buchn. Repert. Bd. XXII. p. 145.

**) Ueber deren Gewinnung siehe Annalen Bd. XXXIV. S. 340.

Digitized by Google

Beimengung von Schwefelsäure enthält, die ihr auch durch Erhitzen nur schwer zu entziehen ist, so suchte Wackenroder*) diese Unannehmlichkeit durch Anwendung von Salzsäure, statt der Schwefelsäure zu beseitigen. Zerlegt man 40 Th. Borax, in 100 Th. Wasser aufgelöst, mit 25 Th. Salzsäure von gewöhnlicher Stärke, so erhält man nach dem Umkrystallisiren, Waschen u. s. w. 50 pCt. des angewandten Salzes, reiner Boraxsäure, die nach dem Verwitternlassen bei 100° frei von Salzsäure und überhaupt chemisch rein ist.

Zur Kenntnifs der Beryllerde.

Das bei 100° getrocknete, aus den Auflösungen der Beryllerde durch Säuren mit Ammoniak gefällte, voluminöse Hydrat verliert, nach Schaffgotsch**), beim Glühen 48,5 pCt. (= 8 At.) Wasser, ohne zu verglimmen.

Die Verbindung, welche beim Kochen einer Auflösung von Beryllerdehydrat in kohlensaurem Ammoniak herausfällt, besteht nach der Analyse aus 47,53 Beryllerde, 34,90 Wasser und 17,57 Kohlensäure, was nahezu der Formel

$2\,G_2\,O_3, 3\,CO_2, 6$ aq. $+ 3\,G_2\,O_3, 6$ aq. entspricht.

Sowohl das Hydrat, wie die letztere Verbindung der Beryllerde lösen sich leicht in Kalilauge, schon in der Kälte, besonders schnell in der Kochhitze; diese Auflösung trübt sich bei fortgesetztem Kochen, vorausgesetzt nämlich, dafs man eine nicht ganz gesättigte Kalilösung anwandte; es giebt einen Concentrationsgrad der Kalilauge, wo die Fällung der Beryllerde durch Kochen plötzlich und beinahe vollständig stattfindet. Bei sehr starker Verdünnung mufs die Flüssig-

*) Archiv der Pharm. Bd. XXI. S. 313.
**) Poggend. Annal. Bd. L. S. 183.

Digitized by Google

keit längere Zeit kochen, bis der Niederschlag erfolgt und der Umstand, dafs hierzu eine nicht zu starke und nicht zu schwache Aetzlauge erforderlich ist, macht es erklärlich, dafs man die ganze Erscheinung bisher übersehen hat. Läfst man die Flüssigkeit, aus der sich durch Kochen die Beryllerde abgeschieden hat, erkalten, so löst sich nur höchst wenig davon wieder auf; hatten sich aber nur einige Flöckchen von Beryllerde präcipitirt, so verschwinden sie beim Erkalten und kommen beim jedesmaligen Erhitzen wieder zum Vorschein.

Der durch Kochen gefällte Niederschlag ist, nach dem völligen Auswaschen mit heifsem Wasser, so dafs er kalifrei ist, nicht mehr unlöslich in kalter Aetzlauge, sondern ebenso leicht löslich, als das durch Ammoniak gefällte Beryllerdehydrat. Es läfst sich hieraus schliefsen, dafs die paradoxe Fällung der Beryllerde durch eine in der Kochhitze sich erzeugende schwerlösliche Verbindung von Beryllerde und Kali bewirkt wird, und dafs diese Verbindung nur in kalihaltiger Flüssigkeit zu bestehen vermag, in reinem Wasser aber das Kali verliert.

Beachtenswerth ist die Analogie, welche die Beryllerde mit dem Chromoxyd zeigt, insofern letzteres ebenfalls aus seiner Auflösung in Kali durch Kochhitze gefällt wird und insofern das sogenannte kohlensaure Chromoxyd auch eine Verbindung von neutralem Carbonat mit Hydrat ist.

Geglühte Beryllerde löst sich weder in kalter noch in kochender Aetzkalilauge, ebensowenig in kohlensaurem Natron. Beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron entwickelt sie etwas Kohlensäure. In Säuren ist die Beryllerde auch nach dem Glühen, obwohl nicht sehr leicht löslich.

C. G. Gmelin*), welcher dieses Verhalten der Beryll-

*) Poggend. Annal. Bd. L. S. 175.

Digitized by Google

erde gegen Kalilauge ebenfalls beobachtete, führt aufserdem noch an, dafs die aus der Auflösung in Kalilauge durch Kochen ausgeschiedene Beryllerde in kohlensaurem Ammoniak und kohlensaurem Kali unlöslich sey.

Wird salzsaure Beryllerde mit einer kalten Lösung von einfach kohlensaurem Kali versetzt, so löst sich der Niederschlag in einem Ueberschufs des kohlensauren Kali's wieder vollkommen auf; nur beim Kochen mit viel Wasser scheidet sich viel von der Beryllerde aus.

Die aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali durch Kochen ausgeschiedene Beryllerde enthält nach dem völligen Auswaschen kein kohlensaures Kali in chemischer Verbindung und ist *in wässrigem kaustischen Kali in der Kälte vollkommen auflöslich.*

Zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde giebt nun C. G. Gmelin folgende einfache Methode an:

Die salzsaure Auflösung beider Erden wird mit einer kalten kaustischen Kalilauge so lange versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder völlig verschwunden ist, worauf die mit Wasser gehörig verdünnte Flüssigkeit eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten wird; die ausgeschiedene Beryllerde wird ausgewaschen, geglüht und gewogen, die Thonerde aber aus ihrer Auflösung in Kali auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden.

Ist neben den beiden Erden noch Eisenoxyd vorhanden, so versetzt man die salzsaure Auflösung mit kalter Kalilauge so lange, bis das ausgeschiedene Eisenoxyd eine hellbraune Farbe hat, die bei weiterem Zusatz von Kali nicht dunkler wird; hierauf wird die Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt, eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten. Die ausgeschiedene eisenhaltige Beryllerde wird auf einem Filter ausgewaschen, geglüht, gewogen, die in der Kalilauge aufgelöste Thonerde auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden. Die

Digitized by Google

eisenhaltige Beryllerde wird hierauf mit Salzsäure digerirt, der Ueberschufs der Säure gröfstentheils verdampft, hierauf die Flüssigkeit mit concentrirter Kalilauge gelinde erwärmt, bis sich das Eisenoxyd mit der ihm eigenthümlichen Farbe und flockig ausgeschieden hat, worauf es ausgewaschen, geglüht und gewogen wird. Zieht man sein Gewicht von dem der eisenhaltigen Beryllerde ab, so erhält man das Gewicht der reinen Beryllerde.

Knistersalz von Wieliczka.

Das verknisternde Steinsalz unterscheidet sich von dem verknisternden Kochsalz dadurch, dafs es nicht nur beim Erhitzen, sondern auch bei seiner Auflösung in Wasser verknistert. In dem Maafse, als es sich in Wasser auflöst, entwickeln sich unter Verknistern Gasblasen. Offenbar ist dieses Gas in einem sehr verdichteten Zustande im Salze eingeschlossen und ist die Ursache, dafs dasselbe sowohl beim Erhitzen als auch beim Auflösen in Wasser verknistert. H. Rose*) bestätigte die Vermuthung von Dumas, dafs dieses Gas ein Kohlenwasserstoff sey, und zwar zeigte er bei einer Untersuchung mittelst Verbrennens mit Sauerstoff, dafs es nahe die Zusammensetzung des Sumpfgases, $C_2 H_8$, habe. Das Gas ist in dem Salze wahrscheinlich so verdichtet, dafs es dadurch flüssig oder fest geworden seyn mufs, beim gewöhnlichen Luftdruck aber gasförmig wird. Die gröfste Menge Gas, die man aus dem Salze erhält, beträgt die Hälfte des Volumens des letzteren.

*) Poggend. Ann. Bd. XLVIII. S. 353.

Digitized by Google

Zusammensetzung des Bitterwassers von Saidschütz in Böhmen.

Dieses Wasser, welches sich in gegrabenen Brunnen aus den benachbarten Erdschichten sammelt und folglich nicht zur Klasse der lebendigen Quellen gehört, scheint, nach Struve's Versuchen*), seine Bestandtheile durch die Auslaugung jener Schichten mittelst des herabgedrungenen Meteorwassers zu erhalten.

Berzelius **) hat es einer erneuerten chemischen Analyse unterworfen, nach welcher 1000 Theile des Wassers enthalten:

Schwefelsaures Kali	0,5334
„ Natron	0,0940
„ Kalkerde	1,3122
„ Talkerde	10,9592
Salpetersaure Talkerde	3,2778
Chlormagnesium	0,2825
Quellsaure Talkerde	0,1389
Kohlensaure Talkerde	0,6492
Kieselsäure	0,0047
Brom, Jod, Fluor, Ammoniak u. Metalloxyde	*Spur.*
	23,6553.

Die Metalloxyde sind, wie schon früher***) erwähnt wurde, Kupfer- und Zinnoxyd, nebst Eisen und Mangan.

*) Poggend. Annal. Bd. VII. S. 360.

**) Poggend. Annal. Bd. LI. S. 138.

***) Diese Annalen Bd. XXXI. S. 240.

Digitized by Google

Fällung von schwefelsaurem Baryt.

Nach Graeger*) läfst sich das für den Analytiker oft so lästige milchichte Durchlaufen des schwefelsauren Baryts durch das Filter leicht dadurch vermeiden, dafs man den Niederschlag zuerst sich *völlig* absetzen läfst, die klare überstehende Flüssigkeit mit einer Pipette abnimmt und den Niederschlag, mit concentrirtem Alkohol vermischt, auf ein mit verdünntem Alkohol benetztes Filter bringt. Man kann ihn dann mit Wasser vollständig auswaschen.

Zersetzung der Schwefelmetalle durch Chlorgas.

Fellenberg **) untersuchte mehrere Schwefelmetalle hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Chlorgas, aus welcher Arbeit sich indessen nur der allgemeine Schlufs ergiebt, dafs die Schwefelmetalle überhaupt durch Chlor in die unterste und zugleich auch permanenteste Chlorstufe verwandelt werden.

Die untersuchten Schwefelmetalle waren Schwefelrhodium, Schwefelpalladium, Schwefeliridium, Schwefelplatin, Schwefelgold, Schwefelsilber, Schwefelblei, Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Schwefelmangan und Schwefelchrom. Sie schliefsen sich den von H. Rose***) über denselben Gegenstand mitgetheilten Versuchen an.

*) Poggend. Annal. Bd. XLIX. S. 510.
**) Poggend. Annal. Bd L. S. 61.
***) Annal. der Pharm. Bd. XXVII. S. 182.

Digitized by Google

Vermögen verschiedener Salze, Wasser aus der Atmosphäre anzuziehen.

Prof. v. Blücher *) in Rostock fand, dafs mehrere Salze, die vorher durch Glühen oder Trocknen über Schwefelsäure von ihrem Krystallwassergehalte befreit waren, dasselbe oder einen Theil davon, nach längerem, 8 Tage bis 4 Wochen dauerndem Aussetzen an die Luft, wieder aufnahmen.

So zogen geglühte schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Zinkoxyd 7 Atome, geglühtes schwefelsaures Nickeloxyd 6 Atome, geglühtes phosphorsaures Natron (mit 24 At. Krystallwasser) 10 At. Wasser an. Gewöhnliches krystallisirtes phosphorsaures Natron verlor im Vacuo über Schwefelsäure 24 At. Wasser und zog dann, der Luft ausgesetzt, wieder 14 At. an.

Chlorbarium, geglühtes, hatte nach einigen Tagen 2 At. Wasser aufgenommen. Krystallisirtes Glaubersalz verliert im Vacuo über Schwefelsäure seinen ganzen Wassergehalt, ohne denselben an der Luft wieder anzuziehen.

Kohlensaures Natron, gewöhnlicher Kalialaun und Borax ziehen ebenfalls, nachdem sie durch Erhitzen von ihrem Wasser befreit sind, dasselbe allmählig wieder an, wenn man sie der Luft aussetzt; v. Blücher's Versuche sind indessen hierüber nicht beendigt.

Leichte Darstellung von Chromsäure.

Mischt man nach Fritzsche **) eine warme concentrirte Auflösung von saurem chromsaurem Kali vorsichtig mit con-

*) Poggend. Annal. Bd. L. S. 541.

**) Bullet. de St. Petersburg. T. VI. p. 181.

Digitized by Google

centrirter Schwefelsäure, so erhält man bald einen reichlichen Niederschlag von schön carminrother Farbe, dessen Menge bei weiterem Zusatz der Lösung sich noch vermehrt; man darf jedoch einen gewissen Punkt dabei nicht überschreiten, weil sonst beim Erkalten der Flüssigkeit saures schwefelsaures Kali herauskrystallisirt und den Niederschlag verunreinigt. Dieser besteht aus kleinen Krystallen und wird dadurch trocken erhalten, dafs man zuerst die Flüssigkeit, aus der er sich nur schwer absetzt, so viel wie möglich abgiefst und sich dann eines Trichters als Filtrum bedient, in dessen Röhre man einen nicht ganz anschliefsenden Glasstöpsel legt, über welchen man etwas Sand oder grobes Glaspulver schüttet; nachdem so die Flüssigkeit möglichst abgelaufen ist, bringt man die feuchte Masse auf einen Ziegelstein, legt diesen unter die Evaporationsglocke und erhält so nach einiger Zeit ein ziemlich trockenes Krystallmehl von carmoisinrother Farbe. Diefs ist Chromsäure, nur verunreinigt durch anhängende Mutterlauge mit Schwefelsäure, von der man sie jedoch durch Umkrystallisiren vollkommen trennen kann.

Die Darstellung der Gay-Lussac'schen Verbindung von Schwefelsäure und Chromsäure gelang Fritzsche nicht, weshalb er ihre Existenz bezweifelt.

Darstellung metallischen Eisens auf nassem Wege.

Man tauche, nach Capitaine*), reines Zink in eine möglichst neutrale Lösung von Eisenchlorür; nach kurzer

*) Compt. rend. T. IX. 737.

Digitized by Google

Zeit, besonders wenn man die Flüssigkeit zum Sieden bringt, wird das Zink brüchig und magnetisch und zuletzt findet man nichts als ein zerreibliches Stück reines Eisen. Noch besser ist, das Zink an einen blanken Kupferstreifen zu löthen. Das Eisen lagert sich dann auf das Kupfer ab. Doch geht diese Fällung langsam vor sich. In beiden Fällen wird die Ausscheidung des Eisens von einer Wasserstoffentwicklung begleitet.

Doppelchlorür von Zink und Ammoniak.

Golfier-Besseyre *) beschreibt eine aus gleichen Aequivalenten Chlorzink und Salmiak bestehende, leicht krystallisirbare Doppelverbindung, welche insofern von Wichtigkeit ist, als sie das Verzinnen der Metalle sehr erleichtert.

Das Salz ist sehr leicht auflöslich; kaltes Wasser nimmt davon sein 1½ faches, und kochendes sein 3½ faches Gewicht auf. In der Hitze zersetzt es sich in sublimirenden Salmiak und in schmelzendes Chlorzink.

Man kann damit Kupfer oder Eisen mit Zinn, Blei oder Zink sehr gut überziehen, ebenso Zink mit Zinn oder Blei und selbst Zinn und Blei gegenseitig. Es entblöfst die metallischen Oberflächen, auf die man es anwendet, so gut, dafs gleich nach der Berührung schmelzbarere Legirungen entstehen, welche das Verzinnen bewirken. Es ist vorzugsweise die Auflösung dieses Salzes, welche anzuwenden ist, weil dann die zu verzinnenden Oberflächen vollkommen damit in Berührung kommen.

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LXXI. S. 314.

Digitized by Google

Chlornickel-Ammoniak und Jodnickel-Ammoniak.

Erdmann*) hat, in Folge der Analyse des Jodnickel-Ammoniaks von Rammelsberg**), in welcher derselbe zeigte, dafs es keinen Sauerstoff enthalte und nach der Formel $NiJ_2 + 3N_2H_6$ zusammengesetzt sey, einige Versuche über das früher von ihm analysirte Chlornickel-Ammoniak angestellt, woraus hervorgeht, dafs es nicht, wie früher angenommen, aus Chlorammonium und Nickeloxyd-Ammoniak bestehe $= N_2H_8, Cl_2 + N_2H_6, NiO$, sondern Sauerstoff-frei sey. Beim Erhitzen der blauen Krystalle im luftleeren Raume erhält man nur Ammoniak und Chlornickel; bei starkem Glühen bis zum Sublimiren des Chlornickels entwickelte sich etwas Salmiak, zuletzt blieb nur Chlornickel und etwas metallisches Nickel zurück. Die Formel der Verbindung ist also $NiCl_2 + 3N_2H_6$,

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
2 At. Chlor . .	442,65 —	30,4 —	30,3 —	30,3
1 „ Nickel . .	369,68 —	25,4 —	25,0 —	25,4
3 Aeq. Ammoniak	643,42 —	44,2 —	44,7 —	44,3
	1455,75 —	100,0 —	100,0 —	100,0.

Darstellung von Kupferoxydul.

Marchand***) setzte sehr dicke Drähte von reinem russischem Kupfer in einem Gay-Lussac'schen Muffelofen

*) Journ. für prakt. Chemie. Bd. XIX. S. 444.
**) Diese Annalen Bd. XXXII. S. 215.
***) Journ. für prakt. Chem. Bd. XX. S. 505.

Digitized by Google

sogleich einer sehr heftigen Weifsglühhitze aus, die, nachdem sie eine halbe Stunde gedauert hatte, bis auf Dunkelrothglühhitze vermindert wurde. Nach mehreren Stunden wurde das Oxyd herausgenommen. Es bildete schwarze krystallinische Massen, welche zum Theil hohl waren und ein schön purpurrothes Pulver gaben. In den meisten befand sich ein dünner Metalldraht, um den sich das Oxydul krystallinisch herumgelegt hatte. Ein anderesmal wurde die Dunkelrothglühhitze ohngefähr 8 — 9 Stunden unterhalten.

Beide Produkte gaben, bei der Reduction mit Wasserstoff, die Zusammensetzung des Kupferoxyduls.

Ueber Reduction von chromsaurem Bleioxyd.

Erhitzt man, nach Marchand*), chromsaures Bleioxyd in einem Wasserstoffstrome, so beginnt bei einer nicht sehr hohen Temperatur, das Salz zu erglühen, während eine grofse Menge von Wasser gebildet wird. Die gelbe Farbe des Salzes verschwindet dabei gänzlich und geht in eine schwarze über, während man darin sehr kleine Metallkügelchen zerstreut findet. Das Salz verliert hierbei 11,8 pCt. Sauerstoff und nimmt, wenn man unter Erwärmung wieder Sauerstoffgas darüber leitet, 6,2 pCt. desselben auf. Die Reduction findet hiernach so statt, dafs alle Chromsäure zu Chromoxyd und alles Bleioxyd zu metallischem Blei reducirt wird.

Ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und Bleioxyd nimmt Sauerstoff beim Darüberleiten auf, und zwar halbmal so viel als ersteres schon enthält; daher obige Sauerstoff-

*) Journ. für prakt. Chemie. Bd. XIX. S. 65.

Digitized by Google

aufnahme, welche mehr beträgt, als der Sauerstoffgehalt des Bleioxyds im chromsauren Salz.

Durch blofses Erhitzen ist es sehr schwer, dem chromsauren Bleioxyd Sauerstoff zu entziehen. Zuerst wird es in ein Gemenge von basisch chromsaurem Bleioxyd und Chromoxyd verwandelt; um alle Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren, ist eine ungemein hohe Hitze nothwendig. Beim Erhitzen von Chromoxyd mit Bleioxyd erhält man ebenfalls ein Gemenge von basisch chromsauren Bleioxyd und Chromoxyd. Das zu organischen Analysen öfter angewendete chromsaure Bleioxyd wird daher namentlich aus letzterem Gemenge bestehen.

Ueber Umwandlung von Calomel in Sublimat.

Mialhe*) theilt als vorläufige Resultate von Versuchen hierüber Folgendes mit:

1) Das Quecksilberchlorür geht, bei Gegenwart von Salmiak, Chlornatrium oder Chlorkalium und reinem destillirtem Wasser theilweise in Quecksilberchlorid und in metallisches Quecksilber über. Diese Umwandlung findet statt bei der Temperatur des menschlichen Körpers, so wie bei gewöhnlicher, und geht schon nach einigen Augenblicken der Berührung vor sich. Um sich davon zu überzeugen reicht es z. B. hin, Calomel einige Minuten in dem Munde zu behalten; man bemerkt bald einen ziemlich deutlichen Quecksilbergeschmack, was von der wechselseitigen Einwirkung des Calomels und der in dem Speichel enthaltenen metallischen Chlorüre herrührt.

2) Der Umwandlung des Calomels in Sublimat, unter

*) Journ. de pharm. T. XXVI. p. 108.

Digitized by Google

Einfluſs des in den Verdauungsorganen enthaltenen Kochsalzes und Salmiaks, sind die pathologischen Erscheinungen der Quecksilbersalivation, bei innerlicher Anwendung von Calomel, zuzuschreiben. Beweis hierfür ist die klinische Beobachtung, daſs eine abnorme Absonderung der Speicheldrüsen eintritt, wenn der Calomel nicht purgirt, sondern längere Zeit in den Verdauungsorganen bleibt; es entsteht alsdann eine gröſsere Menge Sublimat. Dieselbe Erscheinung tritt bei länger fortgesetzter Anwendung des Calomels auf.

3) Da sich immer nur eine Quantität Sublimat bilden kann, welche der Quantität der in den Eingeweiden enthaltenen alkalischen Chlorüren entspricht, so müssen solche Subjekte, welche viel Kochsalz genieſsen, bei übrigens gleichen Umständen, leichter dem Speichelfluſs unterworfen seyn, wenn sie Calomel gebrauchen.

4) Die antisyphilitischen und anthelmintischen Eigenschaften des Calomels hängen wahrscheinlich ganz oder theilweise von dem durch seine Zersetzung gebildeten Sublimat und Quecksilber ab.

5) Alles vom Calomel hier angeführte, gilt auch von dem Quecksilberjodür, welches, unter denselben Umständen, in Quecksilberjodid übergeht.

Bestimmung von Sublimat in Auflösungen.

In neuerer Zeit wird der Sublimat häufig und in grofser Menge angewendet, um Holz, nach dem Vorgange der Engländer, vor baldiger Fäulniſs zu schützen. Man stellt das Holz, welches man schützen will, 14 Tage lang in eine, in grofsen Reservoirs enthaltene Sublimatlösung. Diese Lösung ist, nachdem das Holz wieder herausgenommen wurde, be-

Digitized by Google

deutend schwächer geworden und mufs wieder auf den Normalgehalt gebracht werden durch Zusatz von concentrirterer Auflösung. Da die Aräometer nur geringe Unterschiede zeigen können, bei der geringen Differenz des spec. Gewichts solcher verdünnten Lösungen und weil auch das spec. Gewicht durch aus dem Holze ausgezogene Stoffe vermehrt werden kann, so hat Probst*), um Trugschlüsse zu vermeiden, eine leicht auszuführende Methode angegeben.

Sie gründet sich auf die Löslichkeit des Quecksilberjodids in überschüssigem Jodkalium. Man mittelt durch einen Versuch vorher aus, wie viel Volumtheile einer Jodkaliumauflösung von bekanntem Gehalt (z. B. $\frac{1}{2}$ Unze auf 24 Unzen Wasser) nöthig sind, um den in einer Sublimatlösung, von ebenfalls bekanntem Sublimatgehalt, durch die Jodkaliumlösung entstehenden Niederschlag wieder aufzulösen. Bringt man nun, was nach willkührlicher Annahme geschehen kann, die erforderlichen Volumtheile der Jodkaliumlösung in eine einfache Relation zu dem *verlangten* Sublimatgehalt der Lösung, so läfst sich leicht mittelst einer graduirten Röhre ausmitteln, wieviel Sublimat eine Auflösung enthält und wieviel noch nöthig ist, um sie auf den Normalgehalt zu bringen.

Doppelverbindungen des Quecksilberjodids.

Souville**) beschreibt in einer These, worüber am 7. März 1840 durch Herrn Capitaine der *école de pharmacie de Paris* Bericht abgestattet wurde, mehrere Doppelverbindungen des Quecksilberjodids.

*) Correspondenzblatt des pharm. Vereins in Baden 1840. S. 31.
**) Journ. de Pharm. T. XXVI. p. 474.

Digitized by Google

Erwärmt man Quecksilberjodür mit Salpetersäure oder Schwefelsäure, so entwickelt sich salpetrige Säure oder schweflige Säure, wodurch die Hälfte des Quecksilbers oxydirt wird, wo sich dann das salpetersaure oder schwefelsaure Oxydsalz mit dem gebildeten Quecksilberjodid vereinigt. Nimmt man Quecksilberjodid, so wird hierbei Jod frei. Nach beendigter Reaction erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch.

Salpetersaures Quecksilberoxyd - Quecksilberjodid krystallisirt in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen, welche durch Wasser und Alkohol zersetzt werden. Es hat die Formel: $N_2 O_5$, $HgO + HgJ_2$.

Die Krystalle des schwefelsauren Quecksilberoxyd-Quecksilberjodids, SO_3, $HgO + HgJ_2$, werden ebenfalls durch Wasser, nicht aber durch Alkohol zersetzt und zerfallen beim Erhitzen in schwefelsaures Salz und in Jodid. Diese Salze entsprechen dem von Wöhler beschriebenen salpetersauren Quecksilberoxyd - Quecksilbercyanid.

Die Verbindungen, in welchen das Quecksilberjodid die Rolle einer Säure spielt, sind von P. Boullay untersucht worden. Souville glaubt, dafs nur eine der Verbindungen von Quecksilberjodid mit Jodkalium wirklich existire, und zwar die krystallinische, welche 2 Atome Quecksilberjodid enthält.

Souville giebt an, dafs man die, schon von Liebig*) beschriebene Verbindung von 2 At. Quecksilbercyanid mit 1 At. Jodkalium sehr leicht erhalte, wenn man Quecksilberjodid mit einer Auflösung von Blutlaugensalz zum Sieden erhitzt. Es fälle Eisencyanür nieder, während aus dem Filtrat die Verbindung herauskrystallisire. Sie bildet glänzende, an der Luft unveränderliche Nadeln, von sehr unan-

*) Annal. de Chim. et de Phys. Bd. XXXV. p. 70.

Digitized by Google

genehmen Geschmack; löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Ueber 120° schmilzt es und zersetzt sich in Quecksilber und Quecksilberjodid, welche sublimiren; das meiste Cyan zersetzt sich in den bei dem Jodkalium zurückbleibenden kohligen Rückstand. Die Verbindung löst in der Wärme Quecksilberjodid auf, welches sich beim Erkalten wieder krystallinisch abscheidet; Säuren entwickeln daraus Blausäure unter Fällung von Quecksilberjodid.

Fällung des Goldes.

Nach Versuchen von Morin*) scheidet man, wie seit Jahrhunderten bekannt ist, aus goldhaltigen Flüssigkeiten dieses Metall am vortheilhaftesten durch schwefelsaures Eisenoxydul. Das Gold wird dadurch noch vollständig aus Auflösungen gefällt, welche nur $\frac{1}{450}$ enthalten, während Ameisensäure oder ameisensaures Kali nur ohngefähr $\frac{2}{3}$ des Goldgehaltes ausfällen. Es ist hierbei Erwärmung und Zusatz von nicht zu wenig Salzsäure nöthig.

Ueber Auffindung von Arsen und Unterscheidung von Antimon.

Elsner**) empfiehlt zur Entfärbung von dunkeln, extractivstoffhaltigen Flüssigkeiten, um nachher leichter die Gegenwart von Arsen oder von anderen Metallen darin nachweisen zu können, die schon früher von Wackenroder zu ähnlichem Zwecke angegebene Anwendung von Chlorkalk

*) Journ. de pharm. T. XXVI. S. 104.

**) Journal für prakt. Chem. Bd. XX. S. 115.

Digitized by Google

und Salzsäure. Man hat nur nöthig, die Extractlösung in einem Becherglase mit etwas Chlorkalk und reiner Salzsäure zu versetzen und, mit einer Glasplatte bedeckt, in ein Sandbad zu stellen; nach einigen Minuten ist die Flüssigkeit völlig entfärbt und geht wasserklar durchs Filter. Das Filtrat dampft man ein, bis alles freie Chlor entwichen ist, verdünnt mit destillirtem Wasser und reagirt nun mit Schwefelwasserstoff.

Elsner bestätigt ferner die von Marsh*) angegebene Unterscheidungsweise des Arsens vom Antimon als empfindlich und deutlich beobachtbar.

Persoz**) beschreibt ausführlich ein von ihm zur Auffindung von Arsen, welches als Arsensäure in Flüssigkeiten enthalten ist, angewendetes Verfahren. Das Wesentliche davon beruht einerseits auf der schon von Wöhler***) beobachteten Reduction der Arsensäure zur arsenigen Säure vermittelst schwefliger Säure, und der dann leichter erfolgenden Fällung des Arsensulfids durch Schwefelwasserstoff, nachdem man durch Kochen die überschüssige schweflige Säure entfernt hat. Anderseits schlägt Persoz statt der schwefligen Säure die Anwendung des Salmiaks vor, weil erstere, wenn sie durch Kochen nicht völlig entfernt war, das gefällte Schwefelarsen mit zu viel freiem Schwefel verunreinigt, welcher durch ihre Zersetzung mit dem Schwefelwasserstoff entsteht. Der Salmiak wird mit der die Arsensäure enthaltenden, von organischer Materie durch Verpuffen mit Salpeter befreiten Salzmasse erhitzt und das Sublimat, nach der Auflösung in angesäuertem Wasser, mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Zur Entfernung des Arsens aus Metallen, mit welchen

*) Diese Annalen Bd. XXXIV. p. 237.

**) Annal. de chim. et de phys. T. LXXIV. pag. 430.

***) Diese Annalen Bd. XXX. p. 224.

Digitized by Google

es vorkömmt, wie aus Kobalt und Nickel, verfährt Persoz folgendermafsen:

„Den beim Glühen des Minerals mit Salpeter erhaltenen Rückstand behandelt man zuerst mit Schwefelsäure, erhitzt, nach beendigter Auflösung, die Flüssigkeit zum Sieden und leitet schweflige Säure und nachher Schwefelwasserstoff hinein, wodurch sogleich Schwefelarsen niederfällt. — Oder man mengt die mit Salpeter geglühte Masse mit Salmiak und glüht wieder, wodurch der gröfste Theil der arsenigen Säure sublimirt. Aus der Auflösung des Rückstandes wird der Rest durch Schwefelwasserstoff entfernt.

Figuier*) theilt, nach Besprechung der Mängel der verschiedenen Methoden zur Auffindung des Arsens in gerichtlichen Fällen, so wie des Marsh'schen Apparates, sein Verfahren und seine Modification dieses Apparates mit, welche wir hier wiedergeben; es wird dem hierüber Bekannten indessen wenig Neues oder Wesentliches hinzugefügt.

In solchen Fällen, wo keine arsenige Säure in Substanz aufgefunden wird, zerkleinert Figuier die verdächtigen Materien, wie gewöhnlich, und kocht sie 4—5 Stunden lang in einem gläsernen Gefäfse mit hinreichend Wasser, welches etwas alkalisch gemacht wird. Nach dem Erkalten wird die schleimige, röthliche Flüssigkeit von dem oben auf schwimmenden Fette abfiltrirt und das Filtrat, nach dem Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure bis zur Trockne verdampft. Man löst in heifsem Wasser, filtrirt wieder und behandelt die braune Flüssigkeit mit Chlorgas bis sie hellgelb wird, wo sie nur noch sehr wenig organische Materie enthält. Das Chlor wird dann durch Kochen verjagt und die Flüssigkeit nach dem Marsh'schen Verfahren geprüft.

Der Apparat hierzu besteht aus einer ohngefähr $\frac{3}{4}$ Litre

*) Journ. de pharm. Bd. XXVI. S. 622.

Digitized by Google

fassenden Flasche, durch deren doppelt durchbohrten Kork eine Trichterröhre und eine andere, gekrümmte, 7—8 Millimeter weite, an einem Ende ausgezogene Röhre von schwer schmelzbarem Glase geht. In den horizontalen Theil der letzteren, welche auch aus zwei Stücken bestehen kann, bringt man zuerst etwas geschmolzenes Chlorcalcium und dann kleine Porzellanstücke, welche letztere mittelst Kohlen im Glühen erhalten werden.

In die Flasche bringt man zuerst das Zink und die Schwefelsäure, von deren Reinheit man sich natürlich vorher überzeugt hat, und erst dann die zu untersuchende Flüssigkeit, wenn der Apparat schon mit Gas gefüllt ist. Wenn sich in der Flasche durch die Gasentwickelung in der schleimigen Flüssigkeit zu viel Schaum bildet, so braucht man nur durch die Trichterröhre etwas Alkohol nachzugiefsen, worauf das Schäumen nachläfst. Nach ein- bis zweistündigem Glühen ist die Operation beendet, oder besser, wenn der metallische Ring in der Röhre nicht gröfser wird. Damit die Röhre nicht schmelze, umgiebt sie Figuier an den den Kohlen ausgesetzten Theilen mit Kupferblech.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXVI. Bandes drittes Heft.

b) Organische Säuren und Basen.

Ueber Dumas's Theorie der Substitutionen und der chemischen Typen;

von *J. Berzelius* *).

Die neue Form, welche Dumas der Substitutionstheorie, deren in meinem letzten Jahresberichte erwähnt worden ist, zu geben gesucht hat, zieht die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich. Einige von französischen Chemikern unternommene sehr wichtige Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf die Aetherarten, wurden von denselben nach dieser neuen Theorie erklärt und diese Erklärungen, die ich als nicht zulässig betrachte, haben den Beifall mehrerer Chemiker, zu welchen Dumas die Hrn. Liebig und Graham zählt, erhalten. Der Verfasser der Substitutionstheorie verfolgt, indem er leicht über die ihm vorgelegten Einwürfe hinwegspringt, seinen Gang und giebt seiner Theorie in einer „*des lois des substitutions et de la théorie de types*" betitelten Abhandlung **) eine neue Entwickelung. Er sucht uns darin nicht so sehr durch tief durchdachte Ansichten und unverwerfliche Beweise, als durch aus seiner innersten

*) Aus dessen neuestem Jahresberichte über die Fortschritte der physischen Wissenschaften.

**) Diese Annal. Bd. XXXIII. S. 259. D. Red.

Digitized by Google

Ueberzeugung fliefsende beredte Phrasen zu gewinnen. Diese Theorie wird wahrscheinlich, wenigstens einige Zeit lang, auf die Untersuchungen der organischen Chemie und namentlich auf die Pflanzenchemie einen gewissen Einfluſs ausüben.

Dumas stellt folgende Fragen auf:

1. Kann man in jeder Verbindung die Elemente durch einfache Körper oder durch zusammengesetzte, welche deren Rolle spielen, Aequivalent für Aequivalent, ersetzen?

2. Gehen diese Substitutionen nicht oft vor sich, ohne daſs dadurch die Natur der Verbindung im Allgemeinen verändert wird? Gehören alsdann die so gebildeten Körper demselben *chemischen Typen* an, als die, woraus sie entstanden sind?

3. Können diese Substitutionen, in andern Fällen, Produkte liefern, die in ihrem Verhalten völlig verschieden sind von denjenigen, woraus sie hervorgingen, und ist es alsdann nichts desto weniger zulässig, sie als demselben molecularen Typen angehörend zu betrachten?

4. Kann die Nomenclatur der organischen Verbindungen von jetzt an so gehandhabt werden, daſs der Name von jedem Körper den chemischen Typen oder selbst den molecularen Typen ausdrückt, welchem er angehört?

5. Zwingen uns die Erscheinungen der Substitution dazu, den Werth sehr zu modificiren, welcher bis auf die neuesten Zeiten den organischen Radicalen beigelegt worden ist?

6. Ist die, durch die elektrochemische Theorie den Elementen der Verbindungen zugeschriebene, elektrische Rolle nicht im völligen Widerspruch mit den Erscheinungen der Substitution?

Bevor Dumas diese Fragen beantwortet, setzt er kurz die Geschichte der neuen Doctrin auseinander. Gay-Lussac hat vor mehreren Jahren beobachtet, daſs das Wachs bei seiner Behandlung mit Chlor, letzteres absorbirt, wodurch

Digitized by Google

Salzsäure entwickelt wird, ohne dafs hierdurch das Volum des Gases sich ändert. Die Ursache davon ist, dafs das Wachs ein dem Volum des absorbirten Chlors gleiches Volum Wasserstoff verliert. Dumas wiederholte diesen Versuch mit Terpentinöl und gelangte zu einem analogen Resultat. Damals legte er, durch noch andere Versuche geleitet, es sind nun 5 Jahre, den ersten Entwurf der in 3 Gesetzen ausgesprochenen Substitutionstheorie an. Gegenwärtig giebt er zu, dafs das erste und zweite Gesetz Ausnahmen erleiden, das dritte aber, welches sagt, dafs in einer wasserhaltigen Verbindung der Wasserstoff des Wassers zuerst ohne Ersatz entzogen wird und das nach der Enstehung der Chloressigsäure unrichtig ist, verwirft er gänzlich.

Die Schlüsse, welche man aus der etwas unbestimmten Art, womit Dumas diese Fragen behandelt, ziehen kann, sind für die beiden ersteren Fragen folgende:

1. Die Elemente eines zusammengesetzten Körpers können in vielen Fällen durch andere Elemente, ebenso wie auch durch zusammengesetzte Körper, welche die Rolle von einfachen spielen, zu gleichen Aequivalenten ersetzt werden; es ist dieſs indessen keine allgemeine Regel, welche jede Ausnahme ausschliefst.

2. Wenn solche Substitutionen zu gleichen Aequivalenten stattfinden, so behält der Körper, in welchem eins der Elemente durch ein anderes vertreten worden ist, seinen chemischen Typen bei, und das eingeführte neue Element spielt dieselbe Rolle, wie das ausgetretene.

Die Antwort von Dumas auf die dritte Frage ist weniger bestimmt, so dafs man nicht mit Gewifsheit sagen kann, ob man sie bejahen oder verneinen soll. Was man indessen daraus schliefsen kann, ist, dafs da, wo das Substitutionsgesetz als anwendbar betrachtet wird, dennoch der moleculare Type beibehalten bleibt; und vergleicht man das unähnliche

Digitized by Google

Verhalten der Essigsäure und Chloressigsäure gegen ein Alkali, so findet man, dafs der Mangel an Aehnlichkeit die Zulässigkeit der molecularen Typen nicht zu verhindern scheint.

Gehen wir nun die Vernunftschlüsse durch, welche diesen Antworten zur Grundlage dienen. Um darzuthun, dafs unsere gewöhnlichen Vorstellungen über den wechselseitigen Austausch der Körper, welchen er Aequivalententheorie nennt, bei weitem nicht fähig sind, das hervorzubringen, was das Substitutionsgesetz mit der Erhaltung der Typen realisiren kann, stellt er folgende Frage an die Aequivalententheorie: Was mufs vor sich gehen, wenn man den Aether mit Chlor behandelt? (Eine im verflossenen Jahre auf ausgezeichnete Weise von Malaguti und Regnault experimental behandelte Frage, die man aber nach allen theoretischen Ansichten lösen kann.) Die Aequivalententheorie wird antworten: Ich weifs es nicht vorher; es sind aber 20 — 30 Verbindungen möglich, zwischen welchen der Versuch entscheiden mufs. Stellt man dieselbe Frage an die Substitutionstheorie, so erhält man sogleich die Antwort: Die Aequivalente des Wasserstoffs werden, eins nach dem andern, successiv gegen ein Aequivalent Chlor ausgetauscht, indem die Integrität des Typen beibehalten wird.

Wenn es sich um eine genaue Prüfung einer wissenschaftlichen Frage handelt, so ist anderseits der geringe Werth leicht darzuthun, welchen eine solche Argumentation besitzt. Fragen wir so die Substitutionstheorie, was vor sich gehen wird, wenn man das Indigblau, $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_2$ mit Chlor behandelt? Wenn die Substitutionstheorie nicht die vernünftige Antwort giebt, welche Dumas der sogenannten Aequivalententheorie in den Mund legt, dafs nämlich der Versuch entscheiden mufs, so wird sie antworten: der Wasserstoff wird Aequivalent für Aequivalent gegen Chlor aus-

Digitized by Google

getauscht, bis kein Wasserstoff mehr vorhanden ist. Eine Untersuchung, auf welche ich später in diesem Berichte zurückkommen werde, zeigt nun, dafs der Wasserstoff keineswegs ausgetauscht wird, dafs aber 1 At. Indigblau sich ohne Zersetzung mit 1 und 2 Aequiv. Chlor verbinden kann, um Körper zu bilden, die ganz verschiedene Eigenschaften besitzen, die mit Alkalien Verbindungen eingehen und sich in den neuen Verbindungen gerade so verhalten, als enthielten sie eine der Säuren des Chlors oder des Stickstoffs.

Es sind also nur in den Wind gesprochene Worte, wenn man uns das Substitutionsgesetz als einen bei organischen Untersuchungen sichereren Führer darstellen will, als die in der Chemie allgemein angenommenen Vorstellungen; die Vorhersehungen dieser neuen Theorie sind, wie alle partiellen Meinungen, wahr für gewisse Fälle und irrig für andere; man kann niemals mit Gewifsheit voraussagen, dafs die Substitution des Wasserstoffs oder eines anderen Elements gegen Chlor stattfinden wird, oder ob Verbindungen von anderer Natur auftreten. Dumas verspricht, von Seiten der Substitutionstheorie, Dinge, die er niemals wird realisiren können.

Ich will hier einige seiner eigenen Worte anführen, um eine Vorstellung zu geben, von der Art, in welcher Dumas seinen Gegenstand behandelt, und von der Beweisführung, durch welche er diejenigen seiner Zuhörer oder Leser zu überzeugen strebt, welche weniger über die Beschaffenheit und Art der Frage au fait seyn könnten, als die Chemiker, die seine Ideen nicht theilen.

„Bis hierher bin ich davon ausgegangen, als wenn das Sub„stitutionsgesetz sich wirklich nur auf die Ersetzung des „Wasserstoffs, der die ersten Beispiele davon lieferte, an„wenden liefse. Bekanntlich kann man aber in einer organi„schen Substanz nicht allein den Wasserstoff, sondern auch

Digitized by Google

„den Sauerstoff, den Stickstoff ersetzen, wie dieſs leicht durch „zahlreiche Beispiele zu belegen ist. Man kann ferner mit „dem Kohlenstoff wahre Substitutionen vornehmen, was hin„reichend darthut, wie künstlich diese Klassification der or„ganischen Substanzen seyn würde, welche einzig und allein „sich auf die bleibende Anzahl der Aequivalente des Kohlen„stoffs in allen Verbindungen derselben Familie stützte.

„In einer organischen Verbindung können demnach suc„cessiv alle Elemente verdrängt und durch andere ersetzt „werden. Die Elemente, welche am leichtesten weggenom„men werden, abgesehen von gewissen Bedingungen der Sta„bilität, die man noch nicht zum Voraus kennt, sind mit den „energischsten Verwandtschaften begabt. Defshalb ist der Was„serstoff am leichtesten zu entziehen und zu ersetzen, defshalb „ist der Kohlenstoff am widerspenstigsten, denn wir kennen nur „wenige Körper, welche auf den Kohlenstoff, nicht aber auf den „Wasserstoff einwirken können. Ich erwähne endlich noch, dafs „das Substitutionsgesetz nicht allein das Verschwinden gewisser „oder aller Elemente der organischen Verbindung und ihre Er„setzung durch neue Elemente vorherzusehen erlaubt, sondern „auch die Intervention gewisser zusammengesetzter Körper.

„Das Substitutionsgesetz ist also eine fast unerschöpf„liche Quelle von Entdeckungen. Es leitet die Hand des „ihm vertrauenden Chemikers; es berichtigt seine Fehler, „indem es ihm ihre Ursache zeigt, und aus einer Menge von „möglichen, aber ungewissen Reactionen hebt es einige her„aus, welche nahe liegen, leicht hervorzubringen und von „höherem Interesse sind.

„Diese an realisirbaren Thatsachen, an zugänglichen Ent„deckungen so reiche Zukunft, welche das Substitutionsgesetz „den Augen der Chemiker entschleiert, rechtfertigt ein Wort „des Hrn. Ampère. Als ich mit ihm über das Substitutionsge„setz sprach, wollte auch er anfangs es mit den gewöhnlichen

Digitized by Google

„aequivalenten Reactionen verwechseln; als ich ihm aber die „damals noch unvollständigen Gesichtspunkte entwickelt hatte, „welche ich schon daran zu knüpfen versucht hatte, sagte er „mir: Mein Freund, ich beklage Sie; Sie werden Arbeit für „Ihr ganzes Leben finden.

„Diese Prophezeiung würde wahr geworden seyn, wenn „nicht so viele erhabene Geister dem Substitutionsgesetz, in„dem sie sich seiner bemächtigten, einen Aufschwung gege„ben hätten, der meinen Antheil an der Arbeit sehr wenig „nothwendig macht."

Die neue Entwickelung, welche Dumas der Substitutionstheorie gegeben hat, knüpft als unerläfsliche Bedingung die Substitution an die Erhaltung der Typen. Dumas betrachtet zwei Arten von Typen; nämlich den chemischen Typen und den moleculären Typen. Es ist nach seinen Definitionen schwer zu entscheiden, ob unter diesen beiden Ausdrücken dieselbe Sache verstanden ist oder ob ein Unterschied in der Bezeichnung ist, so dafs derselbe moleculare Type nicht immer der nämliche chemische Type ist; ich will seine Definition hier anführen:

„Ich bringe die Körper, welche dieselbe Anzahl von „Aequivalenten auf dieselbe Weise verbunden enthalten und „welche mit denselben chemischen Haupteigenschaften begabt „sind, in eine und dieselbe Gattung oder, was das nämliche „sagen will, ich betrachte sie als demselben chemischen Ty„pen angehörend."

Dumas hat nicht erklärt, woran man erkennen kann, ob eine und dieselbe Anzahl von Aequivalenten auf dieselbe oder auf verschiedene Art mit einander verbunden sind; hierzu hat er gewifs gute Gründe, denn weder er, noch irgend ein anderer Chemiker wird die ähnlichen oder verschiedenen Weisen unter sich vergleichen können, in welchem eine und dieselbe Anzahl von Aequivalenten in ver-

Digitized by Google

schiedenen Verbindungen vereinigt seyn können. Da aber diese Frage das Fundament der Definition der chemischen Typen, welche nur willkührlich seyn und von zwei verschiedenen Personen auch verschieden betrachtet werden kann, in sich schliefst, so ruht die ganze Vorstellung von den chemischen Typen auf einer unmöglich auszumittelnden Grundlage. Dieser Umstand allein reicht hin, um darzuthun, wie schwankend das Terrain ist, auf welchem diese neue Theorie fufst. Das eben Erwähnte wird durch nichts besser unterstützt, als durch folgenden Satz, der den Zweck hat, die Grundprincipien auseinander zu setzen:

„Aus der Definition der chemischen Typen folgt die „der Haupteigenschaften. An was erkennt man eine Haupt-„eigenschaft? Diefs ist eine durch Beispiele, welche schlagend „scheinen möchten, leicht zu beantwortende Frage.

„Kocht man Chloressigsäure mit einem Alkali, so zer-„setzt sie sich sogleich in Kohlensäure und in Chloroform. „Vereinigt man, wie ich es thue, die Essigsäure und Chlor-„essigsäure in einer Gattung, so ist man genöthigt, daraus „zu schliefsen, dafs die Essigsäure, mit Alkalien behandelt, „sich ihrerseits in Kohlensäure und in einen dem Chloroform „correspondirenden Kohlenwasserstoff oder in Sumpfgas zer-„legen werde."

Wir haben also hier die Definition der Haupteigenschaften; bei ihrer näheren Betrachtung sieht man aber, dafs sie sich einfach auf ein arithmetisches Axiom reducirt, dafs nämlich, wenn man gleiche Quantitäten von gleichen Quantitäten wegnimmt, die Reste gleich sind. Es ist vielleicht weniger schwer zu erklären, als zu definiren, warum er diesem den Namen *Haupteigenschaft* gegeben hat.

Dumas hat in seiner Abhandlung über die Chloressigsäure angegeben, dafs die letztere mit der Essigsäure das gemein habe, dafs sie sehr entschieden sauer schmecke,

Digitized by Google

krystallisire und sich ohne Zersetzung verflüchtige; hieraus folgert er sogleich, dafs wenn in einem Körper der Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht wurde, das Chlor in der neuen Verbindung die Rolle des Wasserstoffs spiele und dafs diese neue Verbindung im Allgemeinen die Eigenschaften des Körpers besitze, aus dem sie entstanden sey. Dumas spiegelt sich bei dieser Gelegenheit in der, der Substitutionstheorie eigenen, ausgezeichneten Vorhersehungsgabe, indem er sagt, dafs die elektrochemische Theorie niemals etwas ähnliches hervorzubringen vermocht haben werde. Ich habe durch eine Vergleichung der Eigenschaften der beiden vorhergehenden Säuren gezeigt, dafs sie sich nicht mehr ähnlich sind, als zwei andere Säuren. Dumas erklärte damals*), dafs ich keineswegs weder seine Ansicht, noch das aufgefafst habe, was er unter Haupteigenschaften verstehe; dieses bezeichne, dafs wenn man je einem Atom von jeder der beiden wasserhaltigen Säuren 2 Atome Kohlensäure entziehe, in beiden Säuren eine gleiche Anzahl von Elementen übrig bleibe, die durch ihre Vereinigung zwei, demselben Typen angehörende, Verbindungen bilde; in der Art, dafs von der Chloressigsäure 2 At. Kohlenstoff und 6 At. Chlor, zusammen 8 At. der beiden letzteren, übrig bleiben und Chlorform, $C_2 H_2 Cl_6$, bilden, ebenso wie aus Essigsäure durch 2 At. Kohlenstoff und 8 At. Wasserstoff Sumpfgas, $C_2 H_8$, entsteht. Damit diese beiden verschiedenen, unter sich nichts ähnliches, als die Anzahl 10 der elementaren Atome darbietenden Körper, als demselben Typen angehörend betrachtet werden können, vereinigt ferner Dumas 2 At. von CH_4 zu 1 At. $C_2 H_8$, ohne zur Verdopplung des Atomgewichtes andere Gründe, als die Aufrechthaltung seiner Lehre zu haben, die ohne dieses zusammenfallen würde. Es ist

*) Comptes rendus II. sem. 1839. p. 814.

Digitized by Google

demnach evident, dafs, in Betreff der chemischen Typen, *die Verbindung der Atome unter sich auf eine und dieselbe Weise* nur eine willkührliche Annahme ist, die bei verschiedenen Personen verschieden seyn kann, und dafs der positive Punkt der Haupteigenschaften nur auf einem numerischen Verhältnifs beruht; demselben Typen anzugehören, ist dagegen nur eine willkührliche Annahme.

Wenn wir anderseits positive Vergleichungen anstellen, wenn wir aus beiden Säuren das Wasser eliminiren und sie in ihrer Verbindung mit Kali z. B. betrachten, so müssen, wenn die Substitutionstheorie den geringsten Anschein von Realität hat, die Zersetzungsprodukte des nämlichen Typen, unter sich wieder dem nämlichen Typen angehören. Wir haben gesehen, dafs das chloressigsaure Kali sich durch Kalihydrat in der Siedhitze in kohlensaures Kali und in Chloroform umwandelt; behandeln wir aber essigsaures Kali auf dieselbe Art, so bleibt die Essigsäure unverändert. Dieses scheinen wahre Haupteigenschaften zu seyn. Ein der trockenen Destillation unterworfenes essigsaures Salz liefert Aceton. Was aus dem chloressigsauren Kali durch trockene Destillation entsteht, ist noch nicht bekannt, aber aller Wahrscheinlichkeit nach, gleicht das Produkt dieser Destillation so wenig dem Aceton, als der Kohlenwasserstoff dem Formylchlorid. Um aus einem essigsauren Salze Kohlenwasserstoff zu erhalten, mufs man es im wasserhaltigen Zustande in einem Destillirapparate mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Aetzbaryt erhitzen; man erhält ihn selbst dann nicht, wenn das Salz oder die Basis nicht genau 1 At. Wasser auf jedes Atom essigsaures Kali enthält.

Um hier anzugeben, was Dumas unter einem chemischen Typen versteht, führen wir einige von ihm selbst gegebene Beispiele an:

Digitized by Google

Ameisensäure	$C_2 H_2 O_3$
Methyloxyd	$C_2 O H_6$
Chloroform	$C_2 H_2 Cl_6$
Kohlenwasserstoff	$C_2 H_2 H_6$
	$C_2 H_2 \begin{cases} H_2 \\ Cl_4 \end{cases}$
Kohlenstoffchlorid	$C_2 Cl_2 Cl_6$

Diefs sind Verbindungen, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten, 6 in jedem Fall, enthalten; das erste Glied enthält ferner 2 At. Kohlenstoff; das zweite Glied besteht nur aus einem Aequivalent, das Wasserstoff, Sauerstoff oder Chlor seyn kann, je nachdem der eine oder das andere besser dem vorgesetzten Zwecke sich anpafst. In dem dritten Gliede sind 3 Aequivalente, welche unbestimmt Sauerstoff, Wasserstoff oder Chlor seyn können. Wenn ein Element zur Vervollständigung des dritten Gliedes nicht hinreicht, so kann dieses ein oder zwei Aequivalente von einem oder dem anderen Elemente enthalten; wir haben davon durch die Formel, welche nicht mit einem Namen versehen ist, ein Beispiel gegeben. Es ist übrigens nicht nothwendig, dafs ein Type drei Elemente enthält, er kann eben so gut aus zwei oder vier zusammengesetzt seyn. Die Rollen, welche die Elemente in einer Verbindung spielen, hängen nicht von der Natur dieser Elemente ab, wie wir weiter unten sehen werden, sondern von ihrer Lagerung in der Verbindung. So spielt z. B. in vorstehendem Beispiel der Wasserstoff der Ameisensäure dieselbe Rolle wie der Sauerstoff in dem Methyloxyd, und der Wasserstoff des letzteren dieselbe Rolle wie der Sauerstoff in der Ameisensäure. Das Methyloxyd ist hiernach nichts anderes als Ameisensäure oder, das was der Sauerstoff in der einen ist, ist der Wasserstoff in dem anderen und umgekehrt. Wenn nun eine Verbindung nur zwei Elemente enthält, so multiplicirt man ihr Atom, bis

Digitized by Google

die Summe der Aequivalente 8 beträgt, wie dieſs bei dem Sumpfgas geschehen ist. In der vierten Formel und in dem Kohlenstoffchlorid der darauf folgenden werden die Atome des einen Elementes getheilt, damit man 1 Aeq. in dem zweiten Glied und 3 andere in dem dritten Gliede hat. Das Kohlenstoffchlorid ist hiernach Ameisensäure oder Methyloxyd mit Chlor statt des Wasserstoffs und ebenfalls mit Chlor statt des Sauerstoffs; das Sumpfgas ist Ameisensäure oder Methyloxyd, worin der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt ist. Dumas hat aber hier vergessen, die Fähigkeit der Substitutionstheorie in ihrer ganzen Ausdehnung anzugeben; wir haben gesehen, dafs alle Elemente einer organischen Substanz, selbst der Kohlenstoff, ausgetauscht werden können; wenn wir nun in C_2 Cl_2 Cl_6 den Kohlenstoff durch Chlor ersetzen, so haben wir Cl_4 Cl_2 Cl_6 oder mit anderen Worten Methyloxydgas in welchem alle Elemente durch Chlor ersetzt sind.

Auf diese Art entstehen die molecularen Typen.

Beim Nachdenken über die Bildung dieser molecularen Typen glaubte ich einen Augenblick nur einen Scherz darin zu finden; Dumas hat aber Sorge getragen jede Idee dieser Art zu entfernen, indem er selbst angiebt, wie man diese Frage zu betrachten hat.

„Man wird bemerken, wie man sich in dieser langen „Folge von Untersuchungen nach und nach und nur durch „die Macht der Erfahrung, von einem dunkeln Punkte der „Wissenschaft auf die allgemeinsten Vorstellungen der Na„turphilosophie erhoben hat.“

Was die organischen Radikale betrifft, so war ich lange Zeit neugierig die Ansichten von Dumas hierüber zu erfahren. Man weifs, dafs sich zwischen Dumas und Liebig eine wissenschaftliche Discussion erhoben hat über die Frage:

Digitized by Google

ob der Aether als das Oxyd eines organischen Radikals oder, wie dieſs Dumas behauptete, als eine Verbindung von 1 At. Aetherin, $C_4 H_8$, mit 1 At. Wasser betrachtet werden müsse? Nach einer mündlichen Debatte dieser ausgezeichneten Chemiker schlossen sich beide der ersten dieser Ansichten an, und Dumas theilte in ihrem Namen der Academie eine Ansicht über die Zusammensetzung der organischen Körper mit, die man als Verbindungen von organischen Radikalen mit Sauerstoff, Haloiden u. s. w. betrachtet. Dumas erwähnte bei dieser Gelegenheit, dafs er seit 10 Jahren mit Untersuchungen beschäftigt sey, die den Zweck hätten diese Theorie zu entwickeln. Es ist zu bedauern, dafs er bis jetzt keine dieser Untersuchungen der gelehrten Welt mitgetheilt hat. Seit der gemeinschaftlich mit Liebig bearbeiteten Auseinandersetzung haben wir von Dumas nichts gelesen, was unsere Vorstellungen über die organischen Radikale zu erweitern strebte. Seine Arbeiten über die Weinsäure, Citronensäure und über die Substitutionstheorie erregen den Verdacht, dafs er von dieser Ansicht weniger zufrieden gestellt wäre. Er hat sich auch bei dieser Gelegenheit so unbestimmt ausgesprochen, dafs ich, für meinen Theil, nicht im Stande bin zu begreifen, was er unter zusammengesetztem oder organischem Radikal versteht. Ich führe hier seine eigenen Worte an:

„Bekanntlich versteht man unter organischen Radikalen „gewisse zusammengesetzte Körper, welche sich wie einfache „verhalten können und welche, wie diese und nach denselben Gesetzen, mit den verschiedenen Naturkörpern in Verbindung treten können. Wenn man mit organischen Radikalen Körper bezeichnen will, welche dem Cyan, dem Amid, „dem Kleesäure- oder Benzoesäure Radikal analog sind, so „ist kein Zweifel darüber, dafs es nicht in der That zusammengesetzte Körper giebt, die sich wie einfache Körper

Digitized by Google

„wie ihre Analoga der Mineralchemie, das Kohlenoxyd, die „schweflige Säure, das Stickoxyd und die salpetrige Säure „verhalten. Wenn man aber, wie dies Berzelius ver„langt, unter organischen Radikalen gewisse unveränderliche „Verbindungen verstehen soll, welche die Rolle von Me„tallen spielen, so kann die Theorie der Typen, indem sie „gleichwohl ihre Mitwirkung zugiebt, ihre Beständigkeit „nicht annehmen."

„Das Bittermandelöl ist, um unsere Vorstellungen festzu„setzen, nach der Theorie der Typen, ein Type, in welchem „man 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor, Brom, Jod, „Sauerstoff oder Amid substituiren kann, ohne dafs der „Type verändert wird."

$$C_{14}\,H_{12}\,O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}\,H_{10} \\ S \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\,H_{10} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}\,H_{10} \\ N_2\,H_4 \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\,H_{10} \\ O \end{matrix}\right\} O_2$$

„Wenn man auch annimmt, dafs das System $C_{14}H_{10}O_2$ „durch ein Element ersetzt werden könne, so betrachtet es „die Theorie der Typen doch nicht als eine unveränder„liche Gruppe."

Wenn man jetzt nicht einige Aufklärung über das hat, was Dumas unter organischen Radikalen versteht, so hat man wenigstens gelernt, dafs man in der Substitutionstheorie das Aequivalent von Wasserstoff durch zwei Aeq. des nämlichen Elementes ersetzen kann, vorausgesetzt, dafs man noch 1 Aeq. Stickstoff hinzufügt. Das Substitutionsgesetz ist in der That das Produkt einer sehr liberalen, ich möchte fast sagen radicalen Gesetzgebung.

Um zu zeigen, dafs unsere jetzige chemische Nomen-

Digitized by Google

clatur auf die organischen Verbindungen unanwendbar ist, beweist Dumas, dafs sie auf ein falsches System des Dualismus gegründet ist, auf einen Antagonismus in der Natur der sich verbindenden Körper, einen Vorläufer des elektrochemischen Systems, das sich später entwickeln wird. Nach der Substitutionstheorie müssen die organischen Substanzen in Typen, welche den Gattungen correspondiren, und in Arten classificirt werden, ohngefähr so, wie man es in der Naturgeschichte macht. Er erwähnt als Beispiel: Essigsäure, Chloressigsäure, Aether, Chloräther, ölbildendes Gas und Gas chlorolefiant. Es würde besonders instructiv gewesen seyn, wenn er die Namen angeführt hätte, welche er für die obigen Gattungen gebildet hat. Dumas hat diesesmal den elektrochemischen Ansichten nicht so opponirt, als es in seiner Abhandlung über die Chloressigsäure das Ansehen hatte. Es ist nun nicht mehr nothwendig, ein Gegner der Substitutionstheorie zu seyn, um die elektrischen Beziehungen der Elemente zu vertheidigen. Er erkennt sie an. Sie können in dem Moment, wo die Verbindungen entstehen oder sich zersetzen, einigen Einfluſs ausüben; sind die Elemente aber einmal verbunden, so weifs Niemand welchen Antheil jedes Element in dem zusammengesetzten Körper hat. Dumas erklärt, dafs er nur *meine* elektrochemischen Ideen bekämpft. Ich habe den Irrthum begangen, zu vermuthen, dafs die Natur der Verbindungen abhänge von der Natur der Elemente; er zeigt dagegen, dafs die Natur der Elemente nichts damit zu thun habe und dafs der Einfluſs der Elemente auf die Eigenschaften der Verbindungen nur von ihrer Lagerung abhänge. Hierin liegt, nach ihm, die Hauptdifferenz in unsern beiden Ansichten. Da die Frage über die Lagerung der Elemente etwas unklar seyn könnte, da Niemand sehen kann wie sie gelagert sind, so hat Dumas folgendes Beispiel gegeben:

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{l}\text{Aethyloxyd } C_4 H_{10} \\ \text{Essigsäure } C_4 H_6 \\ \qquad\qquad O_2\end{array}\right\} O \qquad \left.\begin{array}{l}\text{Methyloxyd } C_2 H_6 \\ \text{Ameisensäure } C_2 H_2 \\ \qquad\qquad O_2\end{array}\right\} O .$$

Die Essigsäure ist also Aethyloxyd und die Ameisensäure Methyloxyd, worin 2 At. Sauerstoff gelagert sind wie der Wasserstoff, was soviel heifsen soll, als sie verhalten sich wie Wasserstoff. Diese Lagerung ist so klar ausgesprochen, dafs jedes Mifsverständnifs entfernt wird.

Wir haben oben gesehen, dafs die Ameisensäure $C_2 H_2 O_3$ ist und das Methyloxyd $C_2 O H_6$; die Lagerung der Elemente ist also, je nach den Umständen, wechselnd, ohne dafs die Eigenschften des Körpers, welchen sie constituiren, durch ihre Vereinigung sich ändern und diefs ebenfalls nach der Substitutionstheorie; gewifs ist diefs sehr bequem und macht, dafs die Theorie um so leichter zu handhaben ist. Es ist sehr Schade, dafs die Eigenschaften, die von der Lagerung der Elemente abhängen, sich nicht so handhaben lassen, wie die Lagerung der Atome in den Formeln. Der einzige Einwurf, den man gegen diese Art von Beweisführung machen kann, ist der, dafs es nur Formeln, und selbst sehr willkührliche Formeln sind; die Substitutionstheorie betrachtet aber Einwürfe dieser Art als werthlos.

Diese Lehre wurde weder in dem Schofs der Academie der Wissenschaften in Paris noch auch aufserhalb durch eine allgemeine Anerkennung gekrönt. Die älteren französischen Chemiker hielten es nicht der Mühe werth, sich darüber auszusprechen, so dafs die jüngeren Chemiker allein die Ausforderung angenommen haben.

Pelouze machte gegen die Substitutionstheorie, so wie sie in der Abhandlung über die Chloressigsäure ausgesprochen war, auf Versuche gegründete Einwürfe, welche die erwähnte Abhandlung hervorgerufen zu haben scheinen. Er

Digitized by Google

zeigte, dafs die Zersetzung des wasserhaltigen, essigsauren Natrons durch ätzenden Baryt, unter Erzeugung von CH_4, eine allgemeine Eigenschaft aller aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzter Körper ist, wie der Essigsäure, Ameisensäure, des Alkohols und mehrerer anderer, keineswegs aber ein der Essigsäure allein zukommendes Zersetzungsprodukt.

Er hat ferner gezeigt, dafs wenn man zu dieser Zersetzung Barythydrat nimmt, man begreiflicherweise nur reinen Wasserstoff anstatt des Kohlenwasserstoffs erhält, vorausgesetzt aber, dafs das Hydratwasser hinreicht. Die vorliegende Thatsache dient also der Theorie der Substitutionen und der Typen nicht zur Stütze. Die grofse Anzahl von Substitutionen, deren diese Theorie sich rühmt, sind nichts weiter als gewöhnliche Austauschungen, Aequivalent für Aequivalent, wie alle diejenigen, die zwischen den Elementen der Körper in den wechselseitigen Zersetzungen vor sich gehen, ohne dafs man vorhersehen kann, ob die Substitution statt findet oder nicht, ohne irgend eine Beziehung zu einigen der von Dumas vorgeschlagenen Typen, in welchen die Anzahl der Atome willkührlich verdoppelt werden kann, wie in dem Beispiel, wo er C_2H_8 statt CH_4 annimmt; es liegt kein positives Kennzeichen vor, das der Erhaltung der Typen zur Stütze dient, alles ist Hypothese und Pelouze hat, meiner Meinung nach, den Gegenstand von seinem wahren Gesichtspunkte aus aufgefafst.

Persoz hat die Entstehung von CH_4 bei der Zersetzung des essigsauren Kali's durch Destillation mit dem gleichen Atomgewicht Kalihydrat als eine seiner Entdeckungen reklamirt. Er hat bei dieser Gelegenheit nachgewiesen, dafs das Aceton im Entstehungszustande durch das Hydratwasser des Kali's zersetzt wird, indem der Sauerstoff und Wasserstoff desselben neue Verbindungen eingehen, dafs sich

Digitized by Google

Kohlensäure mit der Base verbindet und CH_4 in Gasform entweicht. Nach seiner Ansicht müssen zwar nicht die Substitutionen, wohl aber die Theorie der Substitutionen, verworfen werden.

Laurent und Baudrimont haben gegen Dumas Prioritätsreklamationen eingereicht. Da die Erwähnung dieser Reklamationen mehr zur Geschichte als zu den Fortschritten der Wissenschaft in Beziehung stehen, so übergehe ich sie mit Stillschweigen. Laurent hat die Substitutionstheorie mehrere Jahre lang in demselben Sinne vertheidigt, als sie von Dumas später angenommen wurde. Baudrimont verwirft die Theorie der Substitutionen und betrachtet die Substitution als einen einfachen Austausch der Aequivalente.

Gerhard hat, nach dem Substitutionsgesetz von Dumas, die Art und Weise zu erklären versucht, wie die organischen Körper sich mit anorganischen Oxyden und Säuren verbinden. Es giebt zwei Arten von Verbindungen:

1) solche, in welchen das Oxyd seine Sättigungscapacität verliert, wie das Sulfobenzid, Nitrobenzid u. s. w. Sie gehören dem Benzintypen, $C_{12} H_{12}$ an; das Sulfobenzid ist $\left.\begin{matrix} C_{12} H_{10} \\ SO_2 \end{matrix}\right\}$ und das Nitrobenzid $\left.\begin{matrix} C_{12} H_{10} \\ N_2 O_4 \end{matrix}\right\}$; in dem ersteren ist 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. schwefliger Säure, in dem anderen durch 1 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt.

2) Solche, in welchen das unorganische Oxyd oder Säure ihre Sättigungscapacität beibehalten, wo keine Substitution statt findet, wo aber die anorganische Säure mit dem organischen Körper auf eine neue Art verbunden ist, die man *accouplement* des organischen Körpers nennen kann, indem letzterer selbst hierbei den Namen *copula* erhält. Wenn der Fall eintritt, dafs ein Theil der Säure von ihrer Sättigungscapacität verliert, so ist gleichzeitig Substitution und accouplement eingetreten, wie z. B. in der Sulfobenzinsäure

Digitized by Google

$C_{14} H_8 S_2 O_7$. Sie besteht aus 1 At. Benzoesäure und 1 At. Schwefelsäure, die, jede für sich, 1 At. Base neutralisiren; in dieser Benzoesäure ist aber 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. schwefliger Säure ersetzt worden $= \left.\begin{matrix} C_{14} H_{10} \\ SO_2 \end{matrix}\right\} O_3$ *)

Man sieht schon hieraus die an realisirbaren Thatsachen, an zugänglichen Entdeckungen so reiche Zukunft, welche das Substitutionsgesetz unseren Augen entschleiert.

Untersuchungen über die humusartigen Materien.

Mulder**) hat eine umfassende Untersuchung über diese Klasse von Körpern begonnen, welche man bis vor Kurzem noch immer für identisch hielt. Wir theilen diese wichtige Arbeit so ausführlich als es der Raum verstattet mit.

In alten Bäumen, namentlich in Ulmen, ebenso wie in dem Torf, der Dammerde, dem Ruſs und vielen anderen Körpern hat man braune oder schwarze Körper aufgefunden, die man bald *Ulminsäure* und *Ulmin*, bald *Huminsäure* und *Humin* nannte. Berzelius, der sie in der Dammerde nachwies, nannte sie *Geinsäure* und *Gein*. — Nach Braconnot erhält man ähnliche Materien durch Behandlung von Sägespänen mit geschmolzenem Kali und Fällen der Auflösung mit einer Säure; endlich haben Boullay und Mala-

*) Ich habe im Jahrsbericht 1839 gezeigt, daſs diese Säure $C_{14} H_8 O_2 + 2 (H_2 O, S O_3)$ ist, und in diesem Bericht werde ich Gelegenheit haben von der Benzoesäure zu sprechen, die mittelst Salpetersäure in eine correspondirende Verbindung, $C_{14} H_8 O_2 + H_2 O, N_2 O_5$ übergeht, die aber nur 1 At. Base neutralisirt.

**) Bulletin de scienc. phys. et natur. de Neerl. 1840. p. 1 — 102.

Digitized by Google

guti ein sehr einfaches Verfahren zu ihrer Darstellung angegeben, indem man nämlich Zucker mit verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure kocht. Alle diese Körper betrachtete man als identisch und nach der Formel C_{30} H_{30} O_{15} zusammengesetzt.

In der letzten Zeit indessen fand Peligot*) für die durch Behandlung von Sägespänen mit Kali erhaltene Materie die Formel C_{27} H_{28} O_6 und Stein**) für die mit Salzsäure und Zucker dargestellten braunen und schwarzen Körper die Formel C_{24} H_{18} O_9.

Mulder fand als allgemeines Resultat seiner Versuche, dafs bei der Einwirkung einer verdünnten Säure, sey es nun Schwefel- oder Salzsäure, auf Zucker, sich vier Körper bilden können, wovon zwei in Alkalien löslich, die andern beiden unlöslich sind. Diese Körper entstehen unter verschiedenen Umständen und besitzen verschiedene Eigenschaften.

Zwei davon, ein löslicher und ein unlöslicher, sind braun; Mulder nennt sie *Ulminsäure* und *Ulmin;* die beiden anderen sind braunschwarz oder schwarz und werden von ihm *Humin* und *Huminsäure* genannt. Alle diese Materien finden sich in dem Torf; mancher Torf enthält aber nur die ersteren, während in einem anderen nur die letzteren enthalten sind.

Das Ulmin und die Ulminsäure (wie man sie mittelst Salz- oder Schwefelsäure aus Zucker erhält) haben die Formel C_{40} H_{32} O_{14} und C_{40} H_{28} O_{12}. Das auf dieselbe Art erhaltene Humin und Huminsäure bestehen dagegen aus C_{40} H_{30} O_{15} und C_{40} H_{24} O_{12}.

Die Produkte aus dem Torf unterscheiden sich von den künstlichen nur durch die Fähigkeit Wasser zurückzuhalten;

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LXIII. p. 208.

**) Annal. d. Pharm. Bd. XXX. S. 84.

Digitized by Google

eins davon verbindet sich mit Ammoniak; mehrere sind mit den künstlichen polymer. Dasselbe ist der Fall mit den braunen und schwarzen Körpern, die man mittelst Alkalien aus der Materie von alten Bäumen oder aus Rufs oder mittelst Salzsäure aus Protein erhält. Die aus der Dammerde abstammende, als Humussäure bekannte Substanz hat dagegen andere Eigenschaften.

Aufser den vier erwähnten Materien bildet sich noch, bei der Einwirkung einer Säure auf Zucker, Ameisensäure, unkrystallisirbarer Zucker, Glucinsäure und ein neues Produkt, die *Apoglucinsäure*.

Alle diese Materien verbrennen sehr schwer; die Analyse wurde von Mulder immer mittelst Kupferoxyd und eines zuletzt angebrachten Sauerstoffgasstroms ausgeführt.

Das analytische Resultat von Stein, mit der rohen, aus Salzsäure und Zucker dargestellten, bei 140° getrockneten Materie fand Mulder, namentlich für den Wasserstoffgehalt ganz bestätigt, nur berechnet er daraus die Formel: $C_{40} H_{34} O_{15} = C_{40} H_{28} O_{12} + 3$ aq.

1. Ulmin und Ulminsäure, mittelst Schwefel- oder Salzsäure und Zucker dargestellt.

Behandelt man reinen Rohrzucker mit einer verdünnten Säure noch unter dem Siedpunkt, so färbt sich die Flüssigkeit braun und es setzen sich bald bräunliche Flocken ab, die aus zwei Substanzen bestehen, nämlich aus der in Alkalien löslichen Ulminsäure und dem darin unlöslichen Ulmin. Durch Waschen mit Wasser wird die Säure daraus völlig entfernt; von dem zur Trennung der Ulminsäure von dem Ulmin angewandten Kali bleibt indessen immer eine Spur mit letzterem verbunden, welche man nur durch Behandlung des gut ausgewaschenen Ulmins mit Salzsäure und nochma-

Digitized by Google

liges Waschen ausziehen kann. Das in Wasser ungelöste Kali bildet dann ein kastanienbraunes Pulver.

Der in dem Alkali aufgelöste Antheil wird durch Säuren wieder daraus gefällt. Man nimmt zur Trennung des Ulmins von der Ulminsäure am besten Kali oder Natron, weil das Ammoniak hartnäckig davon zurückgehalten wird. Nach dem Fällen bildet die Ulminsäure eine bräunliche Gallerte, die sich in dem Moment auflöst, wo das Waschwasser rein abläuft. Sie ist völlig löslich in Wasser, aber unlöslich in schwefelsaurem Kali oder angesäuertem Wasser; daher ist die zuerst durch's Filter laufende Flüssigkeit farblos.

Man trocknet beide Körper bei 130°, wo aufser dem Wasser, auch mehr oder weniger, der bei ihrer Darstellung entstandenen Ameisensäure weggeht, die damit verbunden blieb und erst bei 165° völlig ausgetrieben wird.

Die Ulminsäure bildet Salze in wechselnden Verhältnissen; fällt man ihre neutrale ammoniakalische Auflösung, so erhält man gewöhnlich ein Doppelsalz mit Metalloxyd und Ammoniak.

Die ulminsauren Salze verlieren ihren Wassergehalt in einer niedrigern Temperatur als die freie Säure. Letztere ist, bei 195°, $C_{40}\ H_{28}\ O_{12}$, während die Salze die wasserfreie Säure schon bei 140° enthalten. Ueber 140° läfst sich das Ulmin, ohne Zersetzung, nicht trocknen; es besteht dann aus $C_{40}\ H_{32}\ O_{14}$. — Durch starkes Austrocknen wird die Ulminsäure theilweise in Wasser und Alkalien unlöslich.

1. *Ulmin und Ulminsäure;* durch Zersetzung von 12 Th. Zucker mit 1 Th. Salzsäure und 40 Th. Wasser bei 80° dargestellt.

A. Die bei 165° getr. *rohe Materie* besteht aus:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	65,30	—	40	—	65,65
Wasserstoff	4,30	—	32	—	4,28
Sauerstoff	30,40	—	14	—	30,07.

Digitized by Google

B. *Ulminsaures Silberoxyd-Ammoniak*; bei 140°. — Die vorhergehende Materie wurde in Ammoniak aufgelöst, die Lösung verdampft, bis sie neutral war, wieder in Wasser gelöst und mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd gefällt; es bildet ein dunkelbraunes Salz, welches mit Kali Ammoniak entwickelt.

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	57,09	40	57,48
Wasserstoff	3,61	32	3,75
Stickstoff	1,59	1	1,66
Sauerstoff	23,19	12,5	23,49
Silberoxyd	14,52	0,5	13,62

$= 2\,(C_{40}\,H_{28}\,O_{12} + N_2\,H_6, H_2\,O + Ag\,O.$

Die rohe Materie A wurde längere Zeit mit concentrirter Salzsäure digerirt, bis sich nichts mehr in Ammoniak auflöste. Sie gab dann, bei 140° getrocknet, wieder die obige Zusammensetzung $C_{40}\,H_{32}\,O_{14}$. Die stärkere Säure hat also alles in Ulmin oder in die in Wasser und Alkalien unlösliche Materie verwandelt.

2. *Ulmin und Ulminsäure*, durch gelindes Kochen von 100 Th. Zucker mit 300 Th. Wasser und 10 Th. gew. Schwefelsäure dargestellt.

A. Die *rohe Materie*, bei 165 getrocknet, gab:

Kohlenstoff	64,72
Wasserstoff	4,50
Sauerstoff	31,78.

Diefs ist dasselbe Resultat, wie das von Stein gefundene. Vielleicht war die Substanz noch nicht völlig trocken.

B. *Ulminsaures Ammoniak*, bei 140°; durch Behandeln der vorhergehenden Materie mit Ammoniak und Verdampfen zur Trockene dargestellt.

Digitized by Google

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . .	64,75	—	64,93	—	40	—	64,23
Wasserstoff . .	5,06	—	5,09	—	36	—	4,74
Stickstoff . .	3,97	—	„	—	2	—	3,72
Sauerstoff . .	26,22	—	„	—	13	—	27,31.

$= C_{40} H_{28} O_{12} + \overset{\text{II}}{N_2} H_6, H_2 O$. — Es verliert Ammoniak und Wasser bei 190° und zersetzt sich über 195°, indem sich Essigsäure entwickelt.

C. *Ulminsaures Silberoxyd-Ammoniak*, bei 140° getr. und aus dem vorhergehenden Ammoniaksalze mit neutralem salpetersauren Silberoxyd dargestellt, besafs dieselbe Zusammensetzung, wie oben.

D. *Ulminsaures Bleioxyd-Ammoniak*, bei 140°, Das aus dem nämlichen Ammoniaksalz mittelst neutralem essigsaurem Bleioxyd dargestellte Bleisalz gab eine von dem Silbersalz verschiedene Zusammensetzung; es enthielt 17,76 pCt. Bleioxyd.

E. *Freie Ulminsäure*, bei 195° getrocknet. — Die rohe Materie A. wurde mit Kalilauge behandelt, das Filtrat mit überschüssiger Schwefelsäure gefällt; der gewaschene und getrocknete Niederschlag mit verdünnter Salzsäure digerirt und wieder gewaschen. Er bestand dann aus:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	68,95	—	40	—	68,98
Wasserstoff	4,23	—	28	—	3,94
Sauerstoff	26,82	—	12	—	27,08.

Die bei 195° getrocknete Ulminsäure hat also dieselbe Zusammensetzung, wie in den Salzen bei 140°.

F. *Ulmin*, bei 140°. — Was sich von der rohen Materir A. nicht in Ammoniak aufgelöst hatte, wurde mit Salzsäure digerirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die lufttrockene Materie verlor bei 140° 9,2 pCt. Wasser und bestand dann nach der Analyse:

Digitized by Google

	I.	II.	III.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	65,27 —	65,64 —	65,44 —	40 —	65,65
Wasserstoff	4,52 —	4,50 —	4,38 —	32 —	4,28
Sauerstoff	30,21 —	29,86 —	30,18 —	14 —	30,07.

Diefs ist wieder dieselbe Zusammensetzung, wie die der rohen Materie.

Die für die Ulminsäure berechnete Zusammensetzung stützt sich auf die Analysen des ulminsauren Ammoniaks und Silberoxyd-Ammoniaks; die des Ulmins konnte defshalb nicht festgestellt werden, weil es keine Verbindungen mit Basen eingeht. Sein Atomgewicht kann also ein Multiplum oder ein Submultiplum von dem angenommenen seyn.

Um das wahre Atomgewicht der Säure auszumitteln, löste Mulder die durch Zersetzung von Zucker mit Schwefelsäure erhaltene Ulminsäure in reinem Kali, neutralisirte dann mit Essigsäure und fällte die Auflösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd, neutralem essigsaurem Bleioxyd und Chlorbarium. Die beiden ersteren Niederschläge gaben ein farbloses Waschwasser, das Barytsalz aber anfangs eine braune Flüssigkeit; er wurde nun gepreſst und alle drei bei 140° getrocknet. Nach der Analyse enthielten sie:

	Barytsalz.	Bleisalz.	Kupfersalz.
Ulminsäure . . .	86,41 —	68,98 —	89,80
Oxyd	13,59 —	31,02 —	10,20
Atomgewicht . . .	6086 —	3102 —	4335.

Dieselbe Auflösung von neutralem ulminsaurem Kali gab also mit neutralen Salzen verschiedene Verbindungen. Das Kupfersalz allein ist neutral, das Barytsalz enthält 2 At. Base auf 3 At. Säure und das Bleisalz 4 At. Base auf 3 At. Säure.

Ein anderes neutrales ulminsaures Kali enthielt, nach dem Trocknen bei 140°, 12,81 pCt. Kali, was als Atomgewicht der Säure die Zahl 4187 giebt. Es bestand also aus 1 At. Säure und 1 At. Base.

Digitized by Google

II. *Humin und Huminsäure, durch Einwirkung von Schwefel- oder Salzsäure auf Zucker dargestellt.*

Es ist ziemlich schwierig, mit einer verdünnten Säure aus Zucker reines Humin und Huminsäure zu erhalten. Gewöhnlich bekommt man, selbst bei langem und starkem Kochen, zwar schwärzere Substanzen, aber selten ohne Beimengung von Ulmin oder Ulminsäure. In dem Maafse, als die Luft freieren Zutritt hat, verlieren die braunen Körper Wasserstoff und nehmen Sauerstoff auf, so dafs $C_{40}\ H_{32}\ O_{14}$ in $C_{40}\ H_{30}\ O_{15}$ übergeht. Diese Transformation tritt besonders, wie wir später sehen werden, bei Anwendung stärkerer Säuren ein.

1. *Ulmin und Huminsäure*, durch Kochen von 8 Th. Zucker mit 2 Th. starker Salzsäure und 20 Th. Wasser dargestellt.

A. *Rohe Materie* bei 165° gab bei der Analyse nahezu die Formel $C_{40}\ H_{32}\ O_{14}$.

B. *Huminsaures Ammoniak* bei 140°. Die rohe Materie wurde mit Ammoniak behandelt, wo sich eine fast schwarze Auflösung bildete. Nach dem Verdampfen zur Trockene entwickelte der Rückstand mit Kali Ammoniak.

Die Analyse gab:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . . .	64,94	—	40	—	64,58
Wasserstoff . . .	4,53	—	32	—	4,22
Stickstoff		—	2	—	3,74
Sauerstoff		—	13	—	27,46

$= C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + N_2\ H_6,\ H_2\ O$. Die Huminsäure enthält also Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnifs, wie das Wasser, während die Ulminsäure 4 At. Wasserstoff mehr enthält.

C. *Huminsaures Silberoxyd* bei 100°. Die Auflösung des vorhergehenden Salzes wurde mit neutralem salpeter-

Digitized by Google

saurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag enthält bei 100° noch 3 At. Wasser und besteht aus:

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff . . .	49,05	— 40 —	49,30
Wasserstoff . . .	3,23	— 30 —	3,02
Sauerstoff . . .	24,58	— 15 —	24,21
Silberoxyd . . .	23,14	— 1 —	23,41.

Es ist diefs das einzige Silbersalz, welches, obschon aus einer ammoniakalischen Lösung gefällt, kein Ammoniak enthielt.

D. *In Ammoniak unlösliche Materie*; bei 160°. — Was in Ammoniak ungelöst blieb, bestand zum gröfsten Theil aus roher Materie; sie war dunkelbraun und liefs sich nicht als reiner Körper betrachten. Nach der Analyse bestand sie aus $C_{40}\ H_{28}\ O_{12} + 1\frac{1}{2}$ aq., wornach es scheint, dafs das Ulmin durch Kochen mit stärkerer Säure nicht in Humin umgewandelt wurde, während die Ulminsäure in Huminsäure überging.

2. *Humin und Ulminsäure*; durch Kochen von 100 Th. Zucker mit 200 Th. Wasser und 20 Th. Schwefelsäure erhalten. Die rohe, gut gewaschene Materie wurde mit Kalilauge behandelt und das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt. Die niedergefallene braunschwarze Gallerte wurde gewaschen und bei 140° getrocknet.

A. *In Kali lösliche Materie.* Die Analyse gab:

	I.	II.	III.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	63,25 —	63,80 —	64,01 —	40 —	64,14
Wasserstoff	4,61 —	4,38 —	4,40 —	34 —	4,45
Sauerstoff	32,14 —	31,82 —	31,59 —	15 —	31,41.

Nach dieser Formel ist es ein Gemenge von einigen Substanzen.

B. *In Ammoniak lösliche Materie*, bei 140°. — Beim Behandeln der vorhergehenden Materie blieb eine röthliche,

Digitized by Google

darin unlösliche Gallerte zurück. Die braune Auflösung wurde zur Trockene verdampft; der Rückstand war ulminsaures Ammoniak.

C. *In Kali lösliche, in Ammoniak unlösliche, röthliche gallertartige Materie*, bei 140°. — Sie gab bei der Analyse:

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff . . .	65,66	— 40 —	65,65
Wasserstoff . . .	4,26	— 32 —	4,28
Sauerstoff . . .	30,18	— 14 —	30,07

wornach sie also, wie Ulmin oder Ulminsäure zusammengesetzt war.

D. *Humin.* — Was sich von der rohen Materie nicht in Kali auflöste, war, nach dem Waschen, ganz schwarz. Bei 140° getrocknet, gab die Substanz:

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff . . .	64,67	— 40 —	64,44
Wasserstoff . . .	4,32	— 30 —	3,94
Sauerstoff . . .	31,01	— 15 —	31,62.

Es ist dieſs die einzige in einem Alkali unlösliche Substanz, welche Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniſs, wie das Wasser enthält und die bei Zersetzung von Zucker mit einer Säure entsteht.

III. Einwirkung einer Säure auf Zucker und daraus entstehende Produkte.

Behandelt man Zucker mit einer verdünnten Säure in einem flachen Gefäſse, so daſs die Luft freien Zutritt zur Flüssigkeit hat, so färbt sie sich früher und giebt einen reichlicheren Niederschlag, als wenn man einen Kolben oder ein anderes Gefäſs anwendet, in welchem die Luft sich nicht erneuert. Beim Kochen bilden die ulmin- und huminartigen Substanzen sich früher, als bei der Digestion (selbst mit stärkerer Säure) und zwar vorzugsweise die schwarze sauerstoffreichere Substanz. Letztere zeigt sich immer an

Digitized by Google

der Oberfläche, während die braune Materie in der ganzen Masse entsteht. Schon gleich zu Anfang enthält die Flüssigkeit hierbei immer Ameisensäure.

Um zu sehen, ob die atmosphärische Luft zur Erzeugung dieser Materien wesentlich sey oder nicht, kochte **Mulder** 100 Th. Zucker, 300 Th. Wasser und 20 Th. gew. Schwefelsäure in einem Destillirapparate im leeren Raum, bis das Wasser verdampft und ein dicker Syrup zurückblieb, der sich aufblähte und die ganze Retorte anfüllte. Die Flüssigkeit blieb klar und farblos; es bildete sich keine Humin- oder Ulmin-Substanz. In dem Moment, wo das Wasser verdampft war, färbte sich der mit Schwefelsäure gemengte Syrup röthlich-braun; bei der ganzen Operation entwickelte sich kein Gas; der Apparat war völlig leer geblieben.

Ein zweiter Versuch gab dasselbe Resultat, nur hatten sich an den Wänden der Retorte, über der Oberfläche des Syrups durch das Aufblähen geringe Antheile einer schwarzen Masse gebildet, die in Alkalien unlöslich war; sie besafs indessen eine dem Humin ähnliche Zusammensetzung. Bei Einwirkung einer *schwachen Säure* auf Zucker im leeren Raume bildet sich also keine humusartige Substanz; durch *starke Säure* wird aber etwas einer schwarzen Materie erzeugt.

Um zu sehen, ob ein länger fortgesetztes Kochen vielleicht zur Bildung der Körper beitrage, wurden 50 Gr. Zucker, mit 150 Gr. Wasser und 20 Gr. Schwefelsäure in einem luftleeren Destillationsapparate gekocht, so dafs die sich verdichtenden Dämpfe immer zurückflossen. Die Temperatur war constant 74—76°. Nach vier Stunden war die Flüssigkeit noch farblos; nachher färbte sie sich etwas, aber ohne Absatz. Nach $15\frac{1}{2}$ stündigem Kochen war das Gemenge gelb; es hatte sich etwas eines gelbbraunen Pulvers (kaum 0,009) abgesetzt.

Digitized by Google

Bei Wiederholung desselben Versuchs an der Luft färbte sich bei 72° die Flüssigkeit nach 10 Minuten citrongelb, während nach halbstündiger Einwirkung man die ersten Spuren von Ulmin und Ulminsäure beobachtete, die mehr und mehr zunahmen. Es scheint hiernach, dafs der Sauerstoff der Luft, welcher zur Erzeugung der Humussäure oder des Humins unerläfslich ist, in der That die Bildung der Ulmin-Substanzen begünstigt.

Es bilden sich diese Körper indessen schon ohne Luftzutritt bei einer höheren Temperatur.

Macht man den Versuch mit dem letzteren Gemenge in einer Atmosphäre von Stickstoff, so färbt sich die Flüssigkeit bald in dem Maafse, als die Temperatur steigt. Schon unter dem Siedpunkte setzen sich ulminartige Flocken ab, während aber auch bei mehrstündigem Kochen keine Huminsäure oder Humin erzeugt wurde. Die Masse war dunkelbraun und bestand aus $C_{40}\ H_{28}\ O_{12}$ und $C_{40}\ H_{32}\ O_{14}$, während sie, an der Luft gekocht, in $C_{40}\ H_{30}\ O_{15}$ und $C_{40}\ H_{24}\ O_{12}$ überging, indem sie schwarz wurde.

Der Sauerstoffzutritt ist also zur Bildung der Huminkörper mittelst einer schwachen Säure unerläfslich.

Die in einer Atmosphäre von Stickstoff destillirte Flüssigkeit enthält Ameisensäure; sie ist also ein Zersetzungsprodukt des Zuckers durch die Säure. Die im leeren Raum mit der Schwefelsäure gekochte zuckerartige Materie besitzt verschiedene Eigenschaften von der, welche man bei Luftzutritt erhält; erstere enthält einen röthlich-braunen sauren Körper nicht, auf den wir später zurückkommen.

Eine allgemeine Bemerkung ergiebt sich aus den beobachteten Thatsachen. Die Holzfaser und mehrere andere Materien verwandeln sich, bei ihrer Fäulnifs, in einen braunen, sich mehr und mehr färbenden Körper. Diefs ist die Umwandlung des Ulmins und der Ulminsäure in Humin und

Digitized by Google

in Huminsäure. Die Einwirkung einer Säure auf Zucker scheint also in dieser Hinsicht identisch zu seyn mit den Veränderungen, welche mehrere Materien durch Fäulnifs erfahren.

Der braune, in der Dammerde vorkommende Körper, verwandelt sich, der Feuchtigkeit und der Luft ausgesetzt, in eine schwarze Substanz. Die im Herbste abfallenden Blätter erleiden dieselbe Veränderung. Durch den Luftzutritt wird H_2 gegen O ausgetauscht; aus $C_{40}\ H_{32}\ O_{14}$ bildet sich $C_{40}\ H_{30}\ O_{15} + aq.$ — Der braune Torf, der in dicken Lagen unter dem Boden vorkommt, behält seine Farbe, während sein Pulver, mit der Dammerde gemengt, bald schwarz wird. Der Schlamm, den man auf dem Boden der Seen sammelt, giebt unmittelbar einen schwarzen Torf; die in dem Wasser aufgelöste Luft hat lange vorher das Ulmin in Humin, die Ulminsäure in Huminsäure verwandelt. Man ackert endlich die Erde um, macht Löcher, in welche man Bäume pflanzen will und setzt die Bestandtheile des Bodens der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft aus.

Alle diese bekannten Thatsachen deuten auf eine Absorbtion von Sauerstoff, die nach den oben mitgetheilten Erfahrungen mit der Bildung des Ulmins und der Ulminsäure, durch Zucker und eine verdünnte Säure, und der Umwandlung derselben in Humin und Huminsäure, durch Sauerstoffzutritt coincidiren.

Die relativen Quantitäten von Ulmin und Ulminsäure, welche sich bei der Einwirkung einer Säure auf Zucker erzeugen, wechseln ebenso, wie die des Humins und der Huminsäure, die sich unter anderen Umständen bilden. Bei 80° und mit einer schwachen Säure bildet sich kein Humin oder Huminsäure; es entsteht aber eben so gut Ulmin als Ulminsäure; beide letztere gehen, einmal gebildet, an der Luft und durch

Digitized by Google

Kochen mit einer stärkeren Säure in Huminsäure und Humin über.

Wir haben oben gesehen, dafs das Ulmin und das Humin sich von der mit Basen verbindbaren Ulminsäure und Huminsäure in der Fähigkeit unterscheiden, Wasser zurückzuhalten. Dieser Unterschied ist vorzugsweise durch die Alkalien bedingt, mit welchen man die rohe Materie behandelt.

Die rohe Materie löst sich beim Waschen in dem Moment auf, wo das Wasser rein durchläuft. Es löst sich indessen, selbst bei langem Waschen, nur wenig davon. Das, was sich nicht löst, wird theilweise in Wasser löslich, wenn man es mit einem Alkali behandelt und die Auflösung fällt. Sowie die überschüssige Säure weg ist, geht die Gallerte mit dem reinen Wasser durchs Filter.

Das in verdünntem Alkali unlösliche, löst sich theilweise in concentrirterem. Man verwandelt auf diese Art eigentlich das Humin in Huminsäure, das Ulmin in Ulminsäure.

Dieses Verhalten zeigt sich namentlich bei dem Torf, sowohl dem schwarzen, wie dem röthlich-braunen. Behandelt man das Pulver mit Wasser, so löst sich weder Huminnoch Ulminsäure; mit kohlensaurem Natron erhält man eine stark gefärbte Lösung, aus welcher Säuren eine Gallerte fällen, die dann in Wasser löslich ist.

Behandelt man den in kohlensaurem Natron unlöslichen Torf mit ätzendem Alkali, so löst sich eine neue Quantität auf u. s. f.; es ergiebt sich hieraus, dafs das Ulmin von Alkalien wirklich in Ulminsäure umgewandelt wird. — Es bleibt indessen immer ein Antheil ungelöst. Die Quantität von roher Materie, welche man mittelst einer Säure und Rohrzucker erhält, beträgt weniger, als die bisher angenommene Theorie angiebt, und zwar schliefst Mulder aus den hier-

Digitized by Google

über von ihm angestellten Versuchen, dafs es nicht die stärkere Säure ist, welche am meisten von dem Humin- oder Ulminkörper erzeugt, sondern das längere Kochen. Eine verdünntere Säure erzeugt in einer gegebenen Zeit fast dieselbe Quantität, wie eine 4—3—2 Mal stärkere Säure.

Anfangs bewirkt die concentrirtere Säure eine stärkerere Bildung der Materie; aber bei 100 Th. Zucker und 300 Th. Wasser, erzeugen 20 — 30 — 40 Th. Schwefelsäure im Anfang fast dieselben Quantitäten in derselben Zeit und ohngefähr das dreifache der Quantität, die durch 10 Th. Säure hervorgebracht wird. Nach vierstündigem Kochen erzeugen die verschiedenen Säuren in einer folgenden Zeit eine zweite Quantität, die für eben diese Säuren ohngefähr dieselbe ist. Der bei dieser Behandlung entstehende unkrystallisirbare Zucker hat die Fähigkeit nicht verloren, sich in die Humin- oder Ulminkörper noch weiter umzuwandeln.

Im Mittel gaben 100 Th. Zucker mit 300 Th. Wasser und 30, 40, 50, 60 Th. Schwefelsäure 18 Th. roher, bei 100° getrockneter Materie. Der Zucker, der nach der Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker zurückbleibt, giebt mit einer stärkeren Säure viel Humin, mit etwas Huminsäure gemengt, ohne eine Spur von Ulmin oder Ulminsäure.

Es folgt daraus, dafs eine stärkere Säure ganz anders wirkt, als eine schwächere. In dem ersteren Fall ist es wahrscheinlich eine direkte Einwirkung, eine Abscheidung von H_2O; in dem letzteren ist es eine Zersetzung der wasserstoffreicheren, vorher gebildeten Ulminkörper in die Huminkörper.

IV. Untersuchung der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker zurückbleibenden Flüssigkeit.

Die zuckerhaltige Flüssigkeit, aus welcher man die Ulmin-

Digitized by Google

und Huminkörper abfiltrirt hat, ist braunroth und enthält alle Schwefelsäure. Die dunkle Farbe rührt nicht von aufgelöster Humin- oder Ulminmaterie her, da diese in säurehaltigem Wasser unlöslich sind.

Die Flüssigkeit wurde mit Kreide gesättigt, verdampft und mit so wenig Wasser als möglich behandelt. Die braune Flüssigkeit wurde beim Verdampfen von Neuem sauer. Sättigt man wieder mit Kreide, so entfernt man nur einen Theil der freien Säure. Die Flüssigkeit enthält alsdann, aufser etwas Gyps, drei verschiedene Materien, die zusammen einen schön rothbraunen klaren Syrup bilden.

Setzt man Alkohol zu, so fällt ein starker, flockiger, graubrauner Niederschlag zu Boden; die abfiltrirte Flüssigkeit ist weniger gefärbt und wird durch Thierkohle fast farblos.

Die braunen gallertartigen, durchs Trocknen dunkler werdenden Flocken sind ein Kalksalz einer neuen Säure, welche Mulder *Apoglucinsäure* nennt. Die durch Thierkohle entfärbte alkoholische Auflösung enthält unkrystallisirbaren Zucker, neben der von Peligot entdeckten *Glucinsäure*. Läfst man den entfärbten Syrup mehrere Tage stehen, so erhält man krystallinische Nadeln von *saurem glucinsaurem Kalk*.

Der Syrup selbst riecht zuckerartig, schmeckt und reagirt stark sauer. Der Geruch zeigt die Gegenwart von Zucker an; die Glucinsäure kann leicht daraus abgeschieden werden, der Zucker geht aber ebenfalls völlig in die nämliche Säure über, so dafs man keine Spur von unkrystallisirbarem Zucker erhält.

Mischt man den entfärbten Syrup nur mit so viel Kalk, dafs der Syrup klar bleibt, so verschwindet die saure Reaction und durch Zusatz von Alkohol erhält man dann einen

Digitized by Google

weifsen flockigen Niederschlag von *neutralem glucinsaurem Kalk*, der in kohlensäurefreier Luft getrocknet werden mufs.

Die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit trübt sich beim Verdampfen an der Luft, unter Bildung von kohlensaurem Kalk. Ein Theil des nicht ganz gesättigten, glucinsauren Kalks absorbirt Kohlensäure, wodurch saurer glucinsaurer und kohlensaurer Kalk entsteht. Durch erneuertes Sättigen mit Kalk kann man alles in neutrales Salz überführen.

V. Glucinsäure.

Der auf die beschriebene Art erhaltene glucinsaure Kalk ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich; die Glucinsäure erhält man daraus durch Fällen der wässrigen Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd, Zersetzen des weifsen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats im leeren Raume.

Die Säure bildet dann eine feste Masse, die keine Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol und reagirt sauer. Beim Kochen ihrer wässrigen Auflösung an der Luft bildet sich, unter brauner Färbung, Apoglucinsäure. Dasselbe ist der Fall beim Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure. Mit stärkeren Säuren färbt sie sich schwarz, indem eine in Wasser und Alkalien unlösliche Materie entsteht, die alle Eigenschaften des Humins besitzt. Hieraus erklärt sich, warum eine schwache Säure nicht allen Rohrzucker in Humin- oder Ulminsäure umwandelt, während durch eine stärkere Säure noch viel Humin daraus gebildet werden kann.

Von Alkalien wird die Glucinsäure leicht aufgelöst; kohlensaurer Kalk wird von ihr nur theilweise zersetzt, es entsteht saurer glucinsaurer Kalk. Das neutrale Kalksalz zersetzt sich mit Kohlensäure in ein in Nadeln krystallisirendes saures Salz und in kohlensauren Kalk. Die Löslichkeit dieses

Digitized by Google

sauren Salzes in Alkohol giebt ein sicheres Mittel zur Trennung des apoglucinsauren Kalks von dem sauren glucinsauren an die Hand.

Glucinsaurer Kalk bildet im feuchten Zustande eine weifse, etwas ins Strohgelbe ziehende Gallerte und zieht leicht Kohlensäure an. Bei 100° getrocknet, ist er indessen luftbeständig. Er läfst sich leicht pulverisiren und riecht beim Verbrennen wie brennendes Papier. Seine Auflösung wird durch basisch essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd gefällt. Bei 100° getrocknet, besteht er aus:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . . .	38,42	—	16	—	38,55
Wasserstoff . . .	4,46	—	22	—	4,33
Sauerstoff . . .	33,90	—	11	—	34,67
Kalk	23,22	—	2	—	22,45

$= 2\,(C_8\,H_{10}\,O_5, CaO) + aq.$

Peligot giebt für die Zusammensetzung des Bleisalzes die Formel $C_{24}\,H_{30}\,O_{15} + 6\,PbO$.

Durch Säuren geht der Zucker also unter Wasserverlust in Glucinsäure über.

1 At. Zucker . . .	C_{12}	H_{22}	O_{11}
$1\frac{1}{2}$ „ Glucinsäure . .	C_{12}	H_{15}	$O_{7\frac{1}{2}}$
		H_7	$O_{3\frac{1}{2}}$.

Es ist nicht der Kalk, welcher aus dem unkrystallisirbaren Zucker die Glucinsäure erzeugt; letztere präexistirt in dem Syrup. Wenn aber noch unkrystallisirbarer Zucker in dem übrigbleibenden Syrup enthalten war, so kann aus diesem der Kalk die Glucinsäure erzeugen. Es folgt daraus, dafs Säuren und Alkalien im Stande sind, den unkrystallisirbaren Zucker in Glucinsäure zu verwandeln.

VI. Apoglucinsäure.

Das oben erwähnte braune Kalksalz, welches man aus

Digitized by Google

dem mit Kreide gesättigten Rückstand der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker, durch Fällen mit Alkohol erhält, kann etwas Gyps enthalten. Man löst es deſshalb in etwas Wasser, filtrirt und verdampft zur Trockne oder fällt die concentrirte Lösung mit Alkohol.

Die Apoglucinsäure erhält man leicht, wenn man die Auflösung des Kalksalzes mit essigsaurem Bleioxyd fällt, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Trockene verdampft. Sie ist unkrystallisirbar, braun, wird an der Luft nicht feucht; entwickelt bei der trockenen Destillation saure Dämpfe, ohne Spur von Ammoniak, und riecht beim Verbrennen, wie die Glucinsäure. Sie ist leicht in Wasser löslich, wird aber durch Alkohol nicht gefällt. Sie ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Von Schwefelsäure wird sie mit blutrother Färbung aufgelöst, von Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt; die Flüssigkeit enthält dann Kleesäure. Von verdünnter Salpetersäure, so wie von Salzsäure wird sie aufgelöst. Kali, Natron, Ammoniak, Kalk- und Barytwasser bilden damit dunkelrothe Auflösungen; Blei- und Silbersalze bilden in den neutralen Auflösungen braune gallertartige Niederschläge, die sich im Waschwasser wieder lösen und daher gepreſst werden müssen. Das Kupfersalz ist braun. Die Apoglucinsäure enthält keine Schwefelsäure. Bei 120° getrocknet, besteht sie aus:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	54,10	—	18	—	54,74
Wasserstoff	5,42	—	22	—	5,46
Sauerstoff	40,48	—	10	—	39,80.

Apoglucinsaurer Kalk ist eine braune, amorphe Masse, leicht zerreiblich, an der Luft nicht feucht werdend, löslich in Wasser. Diese Auflösung wird durch Thierkohle ganz

Digitized by Google

entfärbt und das Filtrat nicht mehr durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Leitet man Chlor durch eine wässrige Auflösung von apoglucinsaurem Kalk, so fällt, unter Entfärbung der Flüssigkeit, ein ziegelrothes Pulver nieder. Gleichzeitig bildet sich Ameisensäure. Bei 130° getrocknet, enthält das Kalksalz:

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff . . .	49,87	— 18 —	49,90
Wasserstoff . . .	4,75	— 20 —	4,53
Sauerstoff . . .	32,33	— 9 —	32,65
Kalk	13,05	— 1 —	12,92

$= C_{18} H_{18} O_8, CaO + aq.$

Apoglucinsaures Bleioxyd bei 138° getrocknet hat die Formel $C_{18} H_{18} O_8 + PbO$.

Das *Silbersalz* bildet eine dunkelgefärbte, metallisch glänzende Masse, welche 38,8 pCt. Silberoxyd enthält.

Wir ersehen aus dem Vorhergehenden, dafs bei der Behandlung des Rohrzuckers mit verdünnter Schwefelsäure, im leeren Raume, die Temperatur nicht hinreicht, um ihn in Ulmin, Ulminsäure und in Ameisensäure umzuwandeln. Es entsteht hierbei nur unkrystallisirbarer Zucker. Operirt man in einem sauerstoffhaltigen Gase bei einer höheren Temperatur, als im leeren Raume, so färbt sich die Flüssigkeit bald, es bildet sich Apoglucinsäure. Da diese aber nur aus der Glucinsäure und letztere wahrscheinlich aus dem unkrystallisirbaren Zucker durch die Säure entsteht, so können wir schliefsen, dafs sich in der That bei Einwirkung einer Säure auf Rohrzucker, zuerst unkrystallisirbarer Zucker bildet. Dieser verwandelt sich dann in Glucinsäure und letztere in Apoglucinsäure.

Die Flüssigkeit ist braun gefärbt, bevor noch die geringste Quantität von Ulmin sich in der Flüssigkeit zeigt,

Digitized by Google

und wenn man die Einwirkung der Schwefelsäure nicht weiter treibt, sondern die Flüssigkeit mit Kreide sättigt, so erhält man schon etwas Apoglucinsäure in Verbindung mit Kalk. Treibt man den Versuch bei einer niedrigen Temperatur und ohne Sauerstoffzutritt weiter, so bildet sich Ulminsäure und Ulmin, die sich ihrerseits durch höhere Temperatur und Luftzutritt in Huminsäure und Humin verwandeln. In dem Maafse, als die Einwirkung vorschreitet, vermehrt sich die Menge des unkrystallisirbaren Zuckers. Zusatz einer stärkeren Säure erzeugt bei diesem Zeitpunkt eine neue Quantität von Ulminmaterien. Bald ist aller krystallisirbare Zucker in Glucinsäure und Apoglucinsäure übergegangen, die durch eine schwache Säure sich weder in Ulmin noch in Humin umwandeln, wohl aber durch eine stärkere Säure völlig in Humin, ohne dafs sich Ulmin, Ulminsäure oder Huminsäure erzeugt.

Die sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf den Zucker bildenden Körper sind:

Ulmin	C_{40}	H_{32}	O_{14}	
Ulminsäure	C_{40}	H_{28}	O_{12}	
Humin	C_{40}	H_{30}	O_{15}	
Huminsäure	C_{40}	H_{24}	O_{12}	
Glucinsäure	C_{8}	H_{10}	O_{5}	
Apoglucinsäure . . .	C_{18}	H_{18}	O_{8}	
Unkrystallisirb. Zucker	C_{12}	H_{28}	O_{14}	(Peligot.)

Nimmt man hiervon Sauerstoff und Wasserstoff, wie sie Wasser bilden, hinweg, so fehlt es in dieser Reihe an Sauerstoff. Es bildet sich also eine an Sauerstoff reichere Materie, die Ameisensäure, $C_2 H_1 O_3$.

Um sich die Bildung der Ameisensäure zu erklären, mufs man erwägen, dafs sich im leeren Raume weder Humin, Ulmin, noch Apoglucinsäure oder Ameisensäure bildet, ferner, dafs der unkrystallisirbare Zucker und die Glucin-

Digitized by Google

säure von dem Rohrzucker sich nur durch die Elemente des Wassers unterscheiden. Die Bildung von diesen Materien kann also nicht die des Ulmins und der Ulminsäure aufklären, welche überschüssigen Wasserstoff enthalten, was auf die gleichzeitige Entstehung einer sauerstoffreicheren Materie hindeutet.

Es bleiben uns also das Ulmin, die Ulminsäure und die Ameisensäure als die einzigen Produkte, welche uns den Schlüssel zur Erklärung der ganzen Wirkung geben müssen, welche eine verdünnte Säure auf den Rohrzucker ohne Sauerstoffzutritt ausübt.

Erinnern wir uns, dafs die Ameisensäure sich *in den ersten Augenblicken* erzeugt, wo Schwefelsäure auf Zucker in einer Atmosphäre von Stickgas oder Wasserstoffgas einwirkt und nehmen wir an, dafs die Hälfte von 7 At. Zucker der Einwirkung der Säure unterworfen wären, so haben wir:

$\frac{1}{2}$ von 7 At. Zucker	=	$C_{42}\ H_{70}\ O_{35}$
1 At. rohe Ulminmaterie	=	$C_{40}\ H_{32}\ O_{14}$
1 „ Ameisensäure	=	$C_{2}\ H_{2}\ O_{3}$
18 „ Wasser	„	$H_{36}\ O_{18}$
		$C_{42}\ H_{70}\ O_{35}$.

Die Aequivalente des Wassers gehen zum Theil auf den Zucker über, um unkrystallisirbaren Zucker, $C_{12}\ H_{28}\ O_{14}$, zu bilden; dieser verliert von Neuem Wasser und verwandelt sich in Glucinsäure, $C_8\ H_{10}\ O$, welche $1\frac{1}{2}$ Mal genommen, $= C_{12}\ H_{15}\ O_{7\frac{1}{2}} = C_{12}\ H_{28}\ O_{14} - 6\frac{1}{2}\ H_2O$ ist.

Es bleibt nun noch die Bildung der Apoglucinsäure zu erklären. Wir haben gesehen, dafs die Glucinsäure in dem übrigbleibenden Syrup präexistirt und dafs sie in Apoglucinsäure übergeht, wenn man ihre Auflösung an der Luft kocht oder heifs mit einer Säure behandelt.

Die Glucinsäure ist doppelt genommen $= C_{16}\ H_{20}\ O_{10}$.

Digitized by Google

Vergleicht man damit die Apoglucinsäure C_{18} H_{18} O_8, so bemerkt man denselben Unterschied, wie im Allgemeinen bei allen den Körpern, die sich an der Luft färben und Absätze bilden; der Sauerstoff und Wasserstoff vermindert sich darin, während der Kohlenstoff zunimmt.

Die Glucinsäure verwandelt sich in der That an der Luft mehr und mehr in Apoglucinsäure, während sie dieſs im leeren Raume nicht thut. Der mit Kreide gesättigte und durch Alkohol von dem apoglucinsauren Kalk befreite Syrup, entfärbt sich durch Thierkohle vollkommen; verdampft man ihn aber an der Luft, so entsteht wieder Glucinsäure. Dieſs ist dieselbe Umwandlung, welche man auch beim Gerbstoff, Extractivstoff und zahlreichen anderen Substanzen beobachtet, die ein genaues Studium verdienen.

Die Bildung der huminartigen Materie ist an die der Apoglucinsäure geknüpft, so wie die der Ulminkörper an die Bildung der Ameisensäure.

Der ziegelrothe pulverige Absatz, welchen Chlor in einer Auflösung von apoglucinsaurem Kalk erzeugt und welcher dem der Huminsäure ähnlich ist, macht es wahrscheinlich, daſs die unten zu erwähnende Chlorverbindung, C_{32} H_{24} O_{16} Cl_2 sich ebenso bildet, namentlich auch, weil gleichzeitig Ameisensäure entsteht. Es können sich unter der Bildung von 10 Cl_2 H_2, von 6 At. Wasser 6 At. Sauerstoff abscheiden, welche mit 2 Atom Apoglucinsäure = 2 (C_{18} H_{18} O_8), 2 At. Ameisensäure, 2 C_2 H_2 O_3 und 1 At. Chlorhuminsäure, C_{32} H_{24} O_{16} Cl_2 bilden.

Wie dem auch sey, die Eigenschaft des Chlors in der Huminsäure und der Apoglucinsäure denselben Niederschlag zu erzeugen, deutet auf eine neue Beziehung hin, zwischen den Huminkörpern und den Apothemen.

Digitized by Google

VII. Ulmin und Huminmaterien des Torfs, der alten Bäume, der Dammerde, des Rufses und des Proteins.

Mulder*) hat früher gezeigt, dafs mehrere niederländische Torfsorten verschiedene Harze enthalten. Zur Darstellung der Humin- und Ulminkörper des Torfs im möglichst reinen Zustande mufs man vorher diese Harze und die löslichen Substanzen entfernen, welche das den Torf durchdringende Wasser enthält. Es wurden zwei Torfarten untersucht; der schwarze, compacte Torf des Harlemmer See's und der leichte braune friesische Torf. Sie wurden zuerst mit Wasser und Alkohol ausgezogen und dann mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht. Es bleibt noch viel unlösliche Materie zurück.

Die alkalische, fast schwarze Auflösung des compacten Torfs giebt mit Säuren eine braunschwarze, die blutrothe Auflösung des leichten Torfs eine bräunliche Gallerte, die durch Waschen mit Wasser von der Säure befreit wurden. Durch fortgesetztes Waschen liefse sich alles auflösen. Die Niederschläge enthalten immer unorganische, in dem Torf natürlich damit verbundene Substanzen, welche sich durch Waschen nicht entfernen lassen.

Die natürlichen Ulmin- oder Huminkörper verhalten sich beim Waschen anders als die künstlich dargestellten Produkte. Wenn man sie nämlich aus der alkalischen Auflösung durch überschüssige Schwefelsäure fällt, so sind die ersten, von der Gallerte ablaufenden Antheile der Flüssigkeit stark gefärbt; in dem Maafse, als das Waschen fortgesetzt wird, geht das Wasser weniger gefärbt durch, die anhängende Schwefelsäure ist endlich ausgewaschen und von diesem Moment an färbt sich das Waschwasser von Neuem. Diefs rührt von der Gegenwart mehrerer verschiedener Sub-

*) Diese Annalen Bd. XXXII. S. 305.

Digitized by Google

stanzen her, wovon die eine, die Quellsatzsäure *(acide apocrénique)* von Berzelius, gemengt mit Quellsäure *(acide crénique)* in angesäuertem Wasser löslich, die andere darin unlöslich, in reinem Wasser aber löslich ist, nämlich die Ulmin- oder Huminsäure. Man mufs defshalb das Waschen etwas länger fortsetzen. Der Torf des Harlemmer See's enthält *Huminsäure*, der andere aber *Ulminsäure*.

1. *Huminsäure aus dem Torf des Harlemmer See's.* — Sowohl die künstliche wie die aus dem Torf ausgeschiedene Huminsäure bildet mit Ammoniak so innige Verbindungen, dafs man letzteres, ohne Zersetzung der ersteren, nicht abscheiden kann. Die künstlich dargestellte Huminsäure condensirt selbst das Ammoniak aus der Luft des Laboratoriums.

Der schwarze Torf enthält die Huminsäure in Verbindung mit Ammoniak und zwar so innig und constant, dafs sie durch Kochen mit kohlensaurem Natron nicht zersetzt wird. Die alkalische Auflösung ist demnach ein Doppelsalz, aus dem durch Säuren huminsaures Ammoniak gefällt wird.

Die lufttrockene Verbindung verliert bei 140°, 16,5 pCt. Wasser. Bei 140° besteht sie, der Analyse zufolge, aus:

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . .	60,13	—	59,91	—	40	—	60,28
Wasserstoff . .	4,74	—	4,96	—	38	—	4,68
Stickstoff . . .	3,61	—	„	—	2	—	3,49
Sauerstoff . .	31,52	—	„	—	16	—	31,55

$= C_{40} H_{36} O_{15} + N_2 H_8 O$ oder auch, was wahrscheinlicher ist, $= C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 4 H_2 O$. Durch Kochen mit Aetzkali verliert die Verbindung Ammoniak, wobei die Huminsäure sich aber meistens zersetzt.

2. *Ulminsäure des braunen friesischen Torfs.* — Die durch Fällen der alkalischen Auflösung erhaltene Gallerte gab nach dem Trocknen ein rostfarbiges, der künstlichen Ulminsäure ganz ähnliches und auch dieselben Eigenschaften

Digitized by Google

besitzendes Pulver. Im lufttrocknen Zustande verliert es bei 140°, 8,9 pCt. Wasser, in höherer Temperatur, bis gegen 195°, gingen noch 4,3 pCt. essigsäurehaltiges Wasser weg. Es enthält keinen Stickstoff und besteht nach der Analyse aus:

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . .	61,85	—	62,19	—	40	—	62,62
Wasserstoff . .	4,79	—	4,51	—	36	—	4,62
Sauerstoff . .	33,36	—	33,30	—	16	—	32,76

$= C_{40} H_{28} O_{12} + 4 H_2 O.$

Die Ulminsäure des braunen Torfs verbindet sich mit derselben Quantität Basis, wie die künstliche; die Salze enthalten aber 2 At. Wasser mehr.

Das bei 140° getrocknete Ammoniaksalz enthält:

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . .	61,20	—	61,43	—	40	—	61,35
Wasserstoff . .	4,91	—	4,92	—	40	—	5,01
Sauerstoff . .	„	—	3,04	—	2	—	3,55
Stickstoff. . .	„	—	30,61	—	15	—	30,90

$= C_{40} H_{28} O_{12} + N_2 H_6 + 3 H_2 O.$

3. *Ulminsäure eines alten Baumes.* — Die schwarze, pulverige Substanz aus dem alten Stamm einer *Salix alba* wurde mit Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgezogen, und dann mit kohlensaurem Natron gekocht. Das dunkelbraune Filtrat gab, durch Fällen mit Schwefelsäure, eine Gallerte, die, bei 140° getrocknet, der Analyse unterworfen wurde. Sie enthielt:

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . .	59,06	—	59,12	—	40	—	58,98
Wasserstoff . .	4,96	—	4,98	—	40	—	4,82
Stickstoff . .	2,80	—	„	—	2	—	3,41
Sauerstoff . .	33,18	—	„	—	17	—	32,79

$= C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 5 H_2 O.$

Digitized by Google

Das eigentliche Ulmin aus der Ulme enthält wahrscheinlich 4 At. Wasserstoff mehr. Die Substanz aus der Weide war Huminsäure in Verbindung mit Ammoniak, und nicht Ulminsäure. Durch Digeriren mit Aetzkali löste sie sich auf, indem sich etwas Ammoniak entwickelte. Schwefelsäure fällte daraus eine Verbindung, welche, bei 140°, nur noch halb so viel Ammoniak enthielt als vorher.

Um die künstliche Ulminsäure mit den natürlichen Produkten zu vergleichen, wurde künstliches ulminsaures Ammoniak in kohlensaurem Natron gelöst, das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt und der gewaschene Niederschlag bei 140° getrocknet.

Die durch Säure gefällte Lösung ging klar und farblos durch's Filter; von dem Augenblick an, wo alle freie Säure entfernt war, löste die Gallerte sich auf. Die natürlichen Materien gaben schon in dem ersten Moment des Filtrirens eine gefärbte Flüssigkeit. Diese Abweichung hängt theilweise von der Menge des damit verbundenen Ammoniaks ab: je gröfser diese ist, desto leichter löst sich der Niederschlag auf, da er in schwefelsaurem und salzsaurem Ammoniak löslich ist. — Die klare Flüssigkeit, aus welcher der Niederschlag sich abgesetzt hatte, enthielt Ammoniak, was andeutete, dafs die Gallerte entweder frei davon oder kein neutrales ulminsaures Ammoniak mehr war. Die Analyse gab:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	66,66	—	80	—	66,54
Wasserstoff	4,56	—	64	—	4,35
Stickstoff	„	—	2	—	1,93
Sauerstoff	„	—	25	—	27,18

$= 2\,(C_{40}\,H_{28}\,O_{12}) + N_2\,H_6 + aq.$

Das neutrale ulminsaure Ammoniak hat also durch Auflösen in kohlensaurem Natron und Fällen, die Hälfte seines Ammoniaks verloren. Die natürlichen huminsauren Salze des

Digitized by Google

Torfs halten unter denselben Bedingungen 1 Aeq. Ammoniak, das künstliche ulminsaure Salz dagegen nur ½ Aeq. zurück.

4. *Huminsäure des Rufses.* — Nach Braconnot enthält der Rufs viel Huminsäure. In einem Schornstein gesammelter Rufs von Holz und Torf wurde mit kochendem Wasser ausgezogen, welches einen grofsen Theil davon auflöste; es war überschüssiges Ammoniak vorhanden, was viel Huminsäure löslich machen kann. Nach dem Ausziehen mit Wasser wurde der Rufs mit kohlensaurem Natron gekocht, die stark gefärbte Flüssigkeit mit Schwefelsäure gefällt und die Gallerte gewaschen. Zuerst ging die Flüssigkeit stark gefärbt durch's Filter. Der getrocknete Niederschlag roch noch nach Rufs und entwickelte bei 140° flüchtige ölartige Produkte. Er wurde mit kochendem Alkohol behandelt, der, aufser viel huminsaurem Ammoniak, auch diese flüchtigen Produkte auflöste. Die getrocknete braunschwarze Verbindung enthält dann aufser Huminsäure auch Ammoniak und Naphtalin in constantem Verhältnisse. Setzt man sie rasch der Flamme aus, so verbrennt das Naphtalin. Ueber 210° entwickelt sich das Naphtalin, gleichzeitig zersetzt sich aber auch die Huminsäure, nachdem bei 180° ohngefähr das Ammoniak wegging. Bei 140° enthält die Verbindung:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	64,40	—	50	—	65,04
Wasserstoff	5,31	—	48	—	5,10
Stickstoff	6,79	—	4	—	6,03
Sauerstoff	23,50	—	14	—	23,83

$= C_{10} H_8 + C_{40} H_{24} O_{12} + N_4 H_{12}, 2 H_2 O$, oder 1 Aeq. Naphtalin und basisch huminsaures Ammoniak.

5. *Huminsäure der Dammerde.* — Es ist ziemlich schwierig, die Huminsäure aus der Dammerde ganz rein dar-

Digitized by Google

zustellen, weil darin nicht allein quell- und quellsatzsaure Salze, sondern noch viele andere Materien vorkommen.

Mulder zog die Huminsäure aus sechs verschiedenen im Winter genommenen Bodensorten aus. Sie wurden mit kochendem Wasser gewaschen, bis dieses klar und farblos ablief, dann mit kohlensaurem Natron gekocht, das braunschwarze Filtrat mit Schwefel- oder Salzsäure gefällt und die Gallerte mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde sie mit kochendem Alkohol ausgezogen, worin die Quell- und Quellsatzsäure sich lösen. Man erhält auf diese Art indessen noch keine reine Verbindung, wenn man sie nicht mit grofsem Verluste auswäscht. Es ist nicht immer möglich, aus der Dammerde die Huminsäure ohne Beimengung anderer fremder Körper darzustellen.

A. *Humin aus der Dammerde eines Baumgartens.* — Ein Theil der alkalischen Auflösung wurde mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag mit viel Wasser gewaschen (I. u. II.); ein anderer Theil wurde mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit kochendem Alkohol ausgezogen (III.). Bei 140° getrocknet bestanden die Niederschläge, nach Abzug von 5 — 6 pCt. Asche, aus:

	I.	II.	III.	At.	berechnet.
Kohlenstoff . .	57,37	57,56	57,42	40	58,00
Wasserstoff . .	4,43	4,35	4,68	38	4,48
Stickstoff . . .	3,25	„	„	2	3,37
Sauerstoff . . .	34,95	„	„	18	34,15

$= C_{40} H_{24} O_{14} + N_2 H_6 + 4 H_2 O.$

Digerirt man diese Verbindung mit verdünntem Aetzkali, so verliert sie etwas Ammoniak, aber nicht alles. — Nach dem Auflösen der Verbindung (I.) in Kali, Fällen mit Säure, Waschen, Wiederauflösen in Ammoniak und Verdam-

Digitized by Google

pfen, bestand der bei 140° getrocknete Rückstand, welcher 4,1 pCt. Asche enthielt, aus:

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . .	58,30	—	57,81	—	40	—	58,12
Wasserstoff . .	4,80	—	4,92	—	41	—	4,74
Stickstoff. . .	„	—	6,87	—	4	—	6,73
Sauerstoff . .	„	—	30,40	—	16	—	30,41

$= C_{40} H_{24} O_{14} + 2 N_2 H_6 + 2$ aq.

B. *Humin aus der Dammerde eines Gartens, in welchem man Möhren cultivirte.* — Die mit Säuren gefällte alkalische Auflösung lieferte einen Niederschlag, der bei 140° dieselbe Zusammensetzung, wie die vorhergehende Substanz (*A.*) besafs. Er enthielt nämlich 2 pCt. Asche und

Kohlenstoff 57,54
Wasserstoff . . . . . 4,71.

Ein Theil der noch feuchten Gallerte wurde 12 Stunden bei 80° mit verdünnter Salzsäure digerirt, wobei die Masse nach Ameisensäure roch. Sie wurde filtrirt, der unlösliche Theil mit Wasser gewaschen, welches viel Ameisensäure aufnahm und mit Alkohol gekocht. Der bei 145° getrocknete Rückstand enthielt nach Abzug von 1,3 pCt. Asche:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . . .	60,04	—	40	—	60,28
Wasserstoff . . .	4,66	—	38	—	4,68
Stickstoff. . . .	3,31	—	2	—	3,49
Sauerstoff . . .	31,99	—	16	—	31,55

$= C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 4 H_2 O.$

C. *Huminmaterien aus der Dammerde einer Wiese.* — Die alkalische Auflösung wurde mit Salzsäure gefällt, die Gallerte mit Wasser gewaschen, getrocknet und wiederholt mit wenig Alkohol ausgezogen. Der ungelöste Rückstand enthielt bei 140°, nach Abzug von 3,2 pCt. gröfstentheils aus Eisenoxyd bestehender Asche:

Digitized by Google

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . .	57,16	—	56,65	—	40	—	56,63
Wasserstoff . .	5,38	—	5,25	—	46	—	5,35
Stickstoff . .	6,11	—	„	—	„	—	6,56
Sauerstoff . .	31,35	—	„	—	17	—	31,49

$= C_{40} H_{24} O_{12} + 2 N_2 H_6 + 5 H_2 O$. — Von 160 bis 195° verliert diese Verbindung 1 At. Wasser, aber kein Ammoniak; über 195° geht auch Ammoniak weg.

D. *Huminmaterie aus einem Garten, in welchem Eichen wuchsen.* — Diese Verbindung enthielt, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, 12,5 pCt. grauer Asche, die aus etwas Eisenoxyd, Spuren von Kalk und gröfstentheils aus in Säuren unlöslicher Materie bestand. Die Analyse der Verbindung, bei 140° getrocknet, gab:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . . .	59,09	—	40	—	58,98
Wasserstoff . . .	5,12	—	40	—	4,82
Stickstoff. . . .	3,63	—	2	—	3,41
Sauerstoff . . .	32,16	—	17	—	33,79

$= C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 5 H_2 O$.

E. *Huminmaterie aus einem Garten mit Johannisbeersträuchern bepflanzt.* — Die auf bekannte Art dargestellte Verbindung enthielt 6,2 pCt. Asche und gab bei der Analyse:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . . .	57,87	—	40	—	57,72
Wasserstoff . . .	4,98	—	42	—	4,97
Stickstoff. . . .	3,52	—	2	—	3,34
Sauerstoff . . .	33,53	—	18	—	33,97

$= C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 6 H_2 O$.

F. *Huminmaterie aus Dammerde, in welcher Bohnen cultivirt wurden.* — Enthielt, wie die vorhergehende dargestellt, 22,8 pCt. Asche, und nach der Analyse:

Digitized by Google

Kohlenstoff	55,18
Wasserstoff	5,00
Stickstoff	2,35
Sauerstoff	37,47.

Der enorme Aschengehalt macht die Zusammensetzung dieser Materie ganz zweifelhaft.

Die 6 verschiedenen Sorten von Dammerde gaben, bei gleicher Behandlungsweise, sehr verschiedene Produkte. Die Erde *C* gab ein huminsaures Ammoniak mit 2 At. Base, die beiden ersteren lieferten eine Substanz, die sich zwar bei Digestion mit einer Säure in huminsaures Ammoniak verwandelt; vor dieser Behandlung aber eine ganz verschiedene Zusammensetzung zeigt. Die Säure der Verbindung, $C_{40}\ H_{24}\ O_{14}$, unterscheidet sich von der künstlichen Huminsäure $C_{40}\ H_{24}\ O_{12}$, durch einen Mehrgehalt von 2 At. Sauerstoff.

Mulder spricht sich nicht entschieden über die Existenz dieses Körpers aus; wenn eine spätere Untersuchung sie bestätigt, so hätten wir folgende Relation zwischen der Säure der Dammerde, der Huminsäure und der Ulminsäure:

$$C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + O_2$$
$$C_{40}\ H_{24}\ O_{12}$$
$$C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + H_4.$$

Bevor indessen die Zusammensetzung einer solchen Materie aus der Dammerde angenommen wird, ist es nothwendig, noch mehrere andere Sorten von Dammerde zu untersuchen.

Der Unterschied in der Zusammensetzung der Materie aus der Dammerde *A*, *B* und *C*, *D*, *E* ist jedenfalls merkwürdig. Die Verbindung aus *C* ist huminsaures Ammoniak mit 2 Aeq. Base, während die aus *A* und *B* nur 1 Aeq. Base enthält. Beide auf gleiche Art dargestellten Materien differiren also unter sich in der Sättigungscapacität, die bei

Digitized by Google

C doppelt so grofs ist, ferner in der Quantität Wasser, welche sie bei 140° zurückhalten.

Alle 6 Dammerden lieferten etwas Quellsäure, die nicht allein in dem wässrigen Auszug, an alkalische Basen gebunden, aufgelöst war, sondern auch in der alkalischen Flüssigkeit, aus welcher die Gallerte von huminsaurem Ammoniak abfiltrirt war. Diese Flüssigkeit gab, mit essigsaurem Kupferoxyd, Niederschläge von quellsaurem und quellsatzsaurem Kupferoxyd.

Fassen wir die vorstehenden Resultate übersichtlich zusammen.

Der *schwarze Torf* giebt, mittelst einer Auflösung von kohlensaurem Natron und Fällen mit einer Säure, ein huminsaures Ammoniak, das bei 140° aus $C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + N_2\ H_6 + 4\ H_2O$ besteht.

Der *röthliche friesische Torf* giebt eine ammoniakfreie Materie $= C_{40}\ H_{28}\ O_{12} + 4\ H_2O$, enthält also Ulminsäure und nicht Huminsäure. Sie verliert 1 At. Wasser, bei ihrer Verbindung mit 1 Aeq. Ammoniak und ist dann $= C_{40}\ H_{28}\ O_{12} + N_2\ H_6 + 3\ H_2O$.

Die aus dem in einer alten Weide gesammelten Pulver abgeschiedene Huminmaterie lieferte ein huminsaures Ammoniak $= C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + N_2\ H_6 + 5\ H_2O$, welches mit Aetzkali einen Theil seines Ammoniaks verliert.

Das künstliche, mit kohlensaurem Natron behandelte und mit Schwefelsäure gefällte, ulminsaure Ammoniak verliert $\frac{1}{2}$ Aeq. Ammoniak und besteht aus:

$$2\ (C_{40}\ H_{28}\ O_{12}) + N_2\ H_6 + \text{aq.}$$

Der *Rufs* enthält Huminsäure in Verbindung mit Ammoniak und Naphtalin; $= C_{10}\ H_8, C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + 2\ N_2\ H_6 + 2$ aq.

Die Dammerde eines Gartens und Baumgartens gaben das Ammoniaksalz $= C_{40}\ H_{24}\ O_{14} + N_2\ H_6 +$

Digitized by Google

4 H_2O, welches 2 At. Sauerstoff mehr enthält, als das aus Torf auf dieselbe Art dargestellte.

Die Erde von einer Wiese lieferte ein huminsaures Salz mit 2 At. Basis = $C_{40} H_{24} O_{12} + 2 N_2 H_6 + 5 H_2O$, welches bei 195° noch 1 At. Wasser verliert.

Eine *vierte* Dammerde gab das Salz $C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 5 H_2O$.

Eine *fünfte* endlich das Salz $C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 6 H_2O$.

Durch Aetzkali läfst sich eine natürliche Säure nicht in die künstliche umwandeln. Es wird dadurch nur die Hälfte des Ammoniaks abgeschieden, nicht aber das Wasser, welches die natürliche Säure mehr enthält, als die künstliche. Das huminsaure Ammoniak der alten Weide gab, nach der Behandlung mit Aetzkali, $2 (C_{40} H_{24} O_{12}) + N_2 H_6 + 7 H_2O$, während die Ulminsäure des braunen Torfs, mit Ammoniak gesättigt, 2 At. Wasser mehr enthält, als das künstlich dargestellte ulminsaure Ammoniak. Die natürlichen und künstlichen Produkte sind also wesentlich von einander verschieden; sie haben nicht gleiches Atomgewicht, sind aber polymerisch mit einander.

Wenn wir in den natürlichen Verbindungen der Humin- und Ulminsäure 1 Aeq. Ammoniak gegen 1 At. Wasser austauschen, so haben wir folgende Reihe:

Huminsäure	$C_{40} H_{24} O_{12}$	$+ 3 H_2O$
Ulminsäure	„	$+ 3 H_2O + H_4$
aus braunem Torf	„	$+ 4 H_2O + H_4$
„ schwarzem Torf . . .	„	$+ 5 H_2O$
„ der Erde *A* und *B* . .	„	$+ 5 H_2O + O_2$
„ der Weide und der Erde *D*	„	$+ 6 H_2O$
„ der Erde *C* und *E* . .	„	$+ 7 H_2O$

Die wasserfreien Materien haben, so weit dieſs die Erfahrung zeigt, die Formel:

Digitized by Google

aus der Dammerde *E* . .	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_{10}O_5$	
„ d. Weide und d. Erde *D*	„ $+H_8\ O_4$	
„ d. schwarzen Torf .	„ $+H_6\ O_3$	
„ d. braunen Torf . .	„ $+H_8\ O_2$	
„ d. Dammerde *C* . .	„ $+H_4\ O_2$	(Divid. d. 2.)
„ d. Dammerde *A* u. *B*	„ $+H_4\ O_2$	(Divid. d. 2.)
künstliche Ulminsäure	„ $+H_4$	„
„ Huminsäure	„ $+$ „	„

Es sind indessen zur Bestätigung dieser Relationen noch mehrere Sorten von Dammerde zu untersuchen.

6. *Huminsäure, durch Einwirkung von Salzsäure auf Protein erzeugt.* — Die merkwürdige Eigenschaft der Salzsäure, das Protein violett und blau zu färben, ist schon früher ein Gegenstand der Untersuchung Mulder's*) gewesen; es hat sich dadurch herausgestellt, dafs das Protein sich bei Luftzutritt mit Salzsäure in Huminsäure und in Salmiak zersetzt. Zur weiteren Verfolgung dieses Verhaltens stellte Mulder nachstehende Versuche an.

Das Protein von Eiern wurde in der Wärme mit Salzsäure behandelt, bis alles in Huminsäure verwandelt war; ein Theil schlug sich als fast unlösliche schwarze Materie, *A*, nieder, ein anderer blieb in dem Ammoniak des Proteins gelöst. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, mit Wasser behandelt, das Filtrat von neuem verdampft und der Rückstand mit Alkohol digerirt, welcher den Salmiak und das huminsaure Ammoniak auflöste. Die verdampfte alkoholische Auflösung hinterliefs endlich eine reine Materie, die mit Aetzkali behandelt wurde, um den gröfsten Theil des Ammoniaks zu verjagen.

Die Huminsäure wurde mit Schwefelsäure gefällt und gewaschen. Sie hält dann noch eine wechselnde Menge von

*) Bulletin de Néerl. 1838. p. 168. und Annal. Bd. XXVIII. S. 77.

Digitized by Google

Ammoniak zurück. Sie wurde defshalb in Ammoniak gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand, *B*, bei 140° getrocknet. Das unlösliche Pulver *A* wurde mit neuer Salzsäure gekocht, um die wahrscheinlich noch beigemengten Antheile von Protein zu zersetzen.

Die bei 140° getrocknete Materie *B* enthält nach der Analyse:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . . .	64,86	—	40	—	64,58
Wasserstoff . . .	4,61	—	32	—	4,22
Stickstoff	3,70	—	2	—	3,74
Sauerstoff . . .	26,83	—	13	—	27,46

$= C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 +$ aq. Diese Verbindung besitzt also dieselbe Zusammensetzung, wie das aus Zucker dargestellte huminsaure Ammoniak, mit dem es auch in seinem ganzen Verhalten übereinstimmt.

Das Protein färbt sich mit Salzsäure ohne Sauerstoffzutritt niemals blau oder schwarz, aber braun. Wir ersehen daraus, dafs das in huminsaures Ammoniak übergehende ulminsaure Salz die Farbennuancen hervorbringt, die man bei der Reaction von Salzsäure auf Protein beobachtet.

Die früher gegebene Erklärung dieses Zersetzungsprozesses bleibt indessen dieselbe, nämlich: $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} + 4 H_2 Cl_2 + O_4$ geben $C_{40} H_{30} O_{15}$, $N_2 H_6$, aq. + $4 Cl_2 N_2 H_8$, oder huminsaures Ammoniak und Salmiak.

Das Protein kann sich endlich, unter Mitwirkung von 4 At. Sauerstoff, bei der Fäulnifs zerlegen in $C_{40} H_{32} O_{16} + 5 N_2 H_6$.

Ohne Zweifel ist es das Ammoniak, welches der durch thierische Materie gedüngten Dammerde ihre Fruchtbarkeit ertheilt, indem es die aus dem Protein der thierischen Materie selbst erzeugte, wie die in der Dammerde befindliche Huminsäure löslicher macht. Die Thierstoffe liefern also

Digitized by Google

bei der Fäulnifs in der Erde eine Quantität Ammoniak, die zur Auflösung von viel in der Dammerde schon vorhandener Huminsäure hinreichend ist.

VIII. Eigenschaften der künstlichen und natürlichen Humin- und Ulminsäuren.

Da das Ulmin von dem Humin, die Ulminsäure von der Huminsäure in der Zusammensetzung abweicht, so können sie nicht gleiche Eigenschaften haben. Ebenso müssen die künstlichen Produkte von den natürlichen in einigen Punkten verschieden seyn.

Es ist schon oben erwähnt worden, dafs die Ulminmaterien braun, die Huminmaterien schwärzlich sind, namentlich im pulverförmigen Zustande. In Masse sehen sie öfters einander gleich. Der Unterschied in der Farbe ist aber besonders in den alkalischen Auflösungen der Ulmin- und Huminsäure bemerklich, sowie in den frisch gefällten Metallsalzen.

Die Einwirkung verdünnter Säuren auf Humin oder Huminsäure ist Null; das Ulmin und die Ulminsäure verwandeln sich damit, unter Sauerstoffzutritt, in schwarze Huminmaterie. Die Schwefelsäure ist, wie wir später sehen werden, ein sicheres Mittel zur Unterscheidung beider Körper.

Bei der nachfolgenden Vergleichung der Eigenschaften und des Verhaltens der Humin- und Ulminsäure bezeichnen wir mit *G* die Huminsäure der Dammerde, die eigentlich huminsaures Ammoniak ist, mit *U* das ulminsaure Ammoniak und mit *H* das huminsaure Ammoniak, wie man es aus dem schwarzen Torf erhält.

G hält im gallertartigen, wie im getrockneten Zustande die Mitte in der Farbe zwischen *H* und *U*. *U* ist röthlicher, während *H* dunkel braunschwarz und *G* schwärzlich-

Digitized by Google

braun ist. Alle drei sind löslich in Wasser (G am schwersten, *H* am leichtesten) kaum in Alkohol und gar nicht in Aether oder verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt *U* und *G*, ohne die Farbe von *H* zu verändern. Im ersten Augenblicke lösen die Materien sich theilweise mit mehr oder weniger bräunlicher Farbe auf; setzt man Wasser hinzu, so geben *U* und *H* einen kaum merklichen braunen Niederschlag, die schwarze Materie zieht sich zusammen und schwimmt auf der Oberfläche; *G* giebt dagegen einen reichlichen flockigen Niederschlag, der ebenfalls leichter ist, als die saure Auflösung. Der Niederschlag von *G* ist braun und in Wasser löslich.

Starke Salpetersäure zersetzt *G*, *U* und *H*. Die beiden letzteren geben in der Wärme ein schön hellrothes Pulver, welches sich bei dauernder Einwirkung in der Säure auflöst, unter Entwickelung von salpetriger Säure. *G* giebt anfangs eine blafsrothe Substanz, die sich beim Erwärmen braun auflöst. Dieser Unterschied ist so bezeichnend, dafs man, wenn man ihn einmal studirt hat, hierdurch die Säure der Dammerde von der Ulmin- oder Huminsäure unterscheiden kann.

Mit dem vierfachen Vol. Wasser verdünnte Salpetersäure löst *G* leicht, schwierig *H* und noch langsamer *U* auf, indem sich bei allen etwas Gas entwickelt. Mit dem zweifachen Gewicht Wasser verdünnte Salpetersäure erzeugt bei gew. Temperatur in einigen Tagen dieselbe rothe Substanz, wie die stärkere Säure, indem sich fortwährend kleine Gasblasen entwickeln. Ein Theil der Materie löst sich immer in der Flüssigkeit auf. Beim Digeriren mit starker Salzsäure wird *U* nicht in *H* umgewandelt, wie durch Schwefelsäure; *H* wird aber dadurch in Wasser unlöslich. *G* verliert dabei Sauerstoff, indem sich eine braunschwarze lösliche Materie bildet.

Schwefelsäure- oder salzsäurehaltiger Alkohol löst *G*, *U* und *H* mit dunkler Färbung auf.

Digitized by Google

Die wässrige Auflösung von *G* wird durch eine Auflösung von Kleesäure nicht verändert, während *H* und *U* damit braune flockige Niederschläge geben, die in mehr Wasser nur schwer löslich sind. Phosphorsäure fällt die wässrige Auflösung der drei Körper. *G* und *H* werden durch Essigsäure und Gallussäure in der wässrigen Auflösung nicht gefällt, aber *U*.

Reine Gerbsäure trübt ihre Auflösungen etwas, der Niederschlag löst sich aber im Wasser wieder auf. Bernsteinsäure bildet braune flockige Niederschläge, die in der Siedhitze wieder löslich sind.

Kali-, Natron- und Ammoniaksalze lösen die Materie *G*, *H* und *U* im Allgemeinen leichter auf, als reines Wasser.

Salpetersaurer Strontian erzeugt in der Auflösung von *H* einen reichlichen Niederschlag, in der von *G* einen geringeren und in der von *U* kaum eine Trübung, die mit viel Wasser wieder verschwindet. Chlorcalcium und Chlorbarium verhalten sich gerade so, woraus folgt, dafs die huminsauren Kalk-, Baryt- und Strontiansalze des Torfs und der Dammerde in Wasser wenig löslich sind, während die ulminsauren Salze derselben Basen sich leichter auflösen.

Die nachstehenden Salze geben mit allen drei Materien Niederschläge, welche sich immer wie angegeben verhalten: Schwefelsaures Zinkoxyd, — Manganoxydul, — Magnesia, — Eisenoxyd, essigsaures Bleioxyd, — Kupferoxyd, Platinchlorid, Goldchlorid, salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Uranoxyd, salpetersaures Nickeloxyd, — Kobaltoxyd, — Quecksilberoxydul. Die Uran- und Bleiniederschläge sind am unlöslichsten, am löslichsten die von Mangan und Eisen. Sie sind aber alle mehr oder weniger in reinem Wasser löslich.

Die natürlichen huminsauren Ammoniaksalze sind in mehreren Salzlösungen auflöslich, wodurch sie sich wesentlich von dem künstlichen ulminsauren Ammoniak unterschei-

Digitized by Google

den. Die Materie aus der Dammerde löst sich darin weniger leicht, als die des Torfs.

Dieses Verhalten, an welchem man die künstlichen, wie die natürlichen Produkte erkennen kann, rührt nicht etwa von beigemengten fremden Substanzen her, sondern ohne Zweifel von der verschiedenen Natur der Materien selbst.

Mulder schliefst hieraus, dafs die künstliche Huminsäure für die Pflanzen nicht so nährend wirke, als die natürlichen Produkte, welche in den in der Erde vorkommenden Salzen, essigsaurem und schwefelsaurem Kali, ebenso löslich sind, wie in kohlensaurem Kali.

Die künstliche Säure ist polymer mit der natürlichen und darf defshalb nicht damit zusammengeworfen werden. Mulder hält es selbst für wahrscheinlich, dafs die künstliche Säure nicht die geringste nährende Kraft für die Pflanzen besitzt, wenn sie nicht vorher in eine der polymeren Modificationen, die in der Dammerde vorhanden sind, umgewandelt werde.

Das Vorhandenseyn von einem oder zwei Aequivalenten Ammoniak in der Huminmaterie der Dammerde, welche sie mit grofser Begierde aus der Atmosphäre anzieht, zeigt ferner, dafs der Boden allein den Stickstoff liefern kann, welchen einige Bestandtheile der Pflanzen enthalten; hierzu kommt noch die Quellsäure und Quellsatzsäure, in welchen Berzelius die Gegenwart des Stickstoffs nachgewiesen hat.

Es ist also nicht die wasserhaltige oder in Wasser gelöste Huminsäure, welche der Boden den Würzelchen der Pflanzen darbietet, es ist nicht huminsaures Kali-, Kalk- oder Eisenoxyd, sondern huminsaures Ammoniak, das in dem Boden noch mit anderen Basen oder selbst mit anderen Salzen verbunden ist.

Es ist oben erwähnt worden, dafs die natürlichen huminsauren Ammoniaksalze in mehreren Salzen löslich sind,

Digitized by Google

dafs der Niederschlag, den sie mit vielen Metallsalzen erzeugen, von Wasser wieder aufgelöst wird. Die meisten huminsauren Ammoniak-Doppelsalze sind löslich in Wasser und namentlich die mit Natron, Kali, Kalk, Eisenoxyd und Manganoxydul, Basen die man allgemein in den Pflanzen findet; alle diese Basen können sich also mit dem huminsauren Ammoniak der Dammerde in die Pflanzen übertragen, in verdünnter Auflösung zwar, wenn kein Alkali vorherrscht, in stärkerer aber, wenn kohlensaures Kali oder Ammoniak der Dammerde beigemischt ist.

Hieraus erklärt sich die Nützlichkeit der kalihaltigen Asche bei der Düngung des Bodens.

Das kohlensaure Kali löst das huminsaure Ammoniak der Dammerde auf und macht es löslicher, indem es die Basen, Eisenoxyd, Manganoxydul u. s. w. abscheidet, welche die geringere Löslichkeit des huminsauren Doppelsalzes bedingen; es scheidet aber nicht das Ammoniak ab, sondern bildet damit ein wahres Doppelsalz, huminsaures Ammoniakkali.

Thierische Substanzen, welche bei der Fäulnifs kohlensaures Ammoniak liefern, vermehren, wie diefs die Erfahrung gezeigt hat, die Fruchtbarkeit des Bodens. Das Ammoniak macht die Huminsäure, die huminsauren Doppelsalze löslicher. Es ist diefs ferner die Ursache der nährenden Kraft des Rufses für die Pflanzen, der nicht allein Huminsäure, sondern auch ein doppeltes Aeq. Ammoniak enthält. Diese Materien liefern gleichzeitig eine gröfsere Quantität Stickstoff, der für die Pflanzen zur Erzeugung von Protein, Kleber u. s. w. unerläfslich ist; die thierischen Materien, der Rufs u. s. w. geben also die vier organischen Elemente in einem Verhältnifs ab, welches für die Pflanzen viel nährender ist, als das huminsaure Ammoniak, das nur 1 Aeq. oder ohngefähr 3¼ pCt. dieser flüchtigen Base enthält.

Der Kalk, dessen Eigenschaft, die Fruchtbarmachung

Digitized by Google

des Bodens zu heben, so bekannt ist, trägt ohne Zweifel dazu bei, insofern er sich mit der Phosphorsäure, der Schwefelsäure und dem Chlor vereinigt, die mit dem Ammoniak oder Ammonium verbunden waren. Er macht das Ammoniak frei, das sich seinerseits mit der Huminsäure verbindet und sie löslicher macht. Sind in dem Boden freie Säuren vorhanden, so neutralisirt sie der Kalk und bildet neue Salze, worin sich das huminsaure Ammoniak ebenfalls löst, während durch freie Säure das huminsaure Ammoniak immer weniger löslich und selbst unlöslich wird.

Der huminsaure Kalk selbst ist zwar, obschon weniger als huminsaures Kali und Ammoniak, in Wasser löslich; der Kalk kann aber nicht in diesem Sinne die Fruchtbarkeit des Bodens vermehren.

Die Materie des Torfs, welche um 2 Aeq. Wasser oder 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser von den untersuchten huminsauren Ammoniaksalzen der Dammerde abweicht, darf also nicht als damit identisch betrachtet werden.

Die Erfahrung hat gezeigt, dafs der Torf nur unter einigen besonderen Umständen die Fruchtbarkeit des Bodens erhöht. Die Huminsäure, welche er enthält, mufs in eine andere polymere Modification umgewandelt werden, welche 2 At. Base neutralisirt und ein anderes Verhältnifs Wasser enthält. Die vorstehenden Versuche haben dargethan, dafs die unfruchtbarste Erde, die nur vor 4 Jahren Dünger erhielt, dasselbe Ammoniaksalz wie die Substanz aus der alten Weide enthielt, die sehr von guter Dammerde verschieden ist; und dafs, anstatt 5 At. Wasser, welche in den letzteren enthalten sind, zwei andere Bodenarten ein huminsaures Ammoniak mit 6 At. Wasser, eine andere ein Salz mit 2 Aeq. Base und 5 At. Wasser lieferten. Hiernach scheint es wahrscheinlich, dafs die Fruchtbarkeit der Humin-Materie, die

Digitized by Google

sich in mehreren verschiedenen Zuständen darbieten kann, zu der Wassermenge im Verhältnifs steht, welche mit C_{40} H_{24} O_{12} verbunden ist, wodurch es mehr als wahrscheinlich wird, dafs die Elemente des Wassers und nicht fertig gebildetes Wasser damit vereinigt sind, wie diefs in der Tabelle S. 277 angedeutet ist.

Wenn endlich die Erfahrung die Existenz einer anderen Materie der fruchtbaren Erde bestätigt, die, statt 12 At. Sauerstoff, 14 At. enthält, so gäbe es auch einen anderen Grund für den Unterschied in der nährenden Kraft für die Pflanzen zwischen der Materie des Torfs und der Dammerde, und den verschiedenen Materien der Dammerde selbst. Mulder fand, dafs die unfruchtbarste Erde mehr von C_{40} H_{24} O_{12} lieferte, als eine andere, die man für vorzüglich hielt. Man darf diesen Unterschied indessen nicht allein in der Quantität oder in der Natur der Basen suchen, da er wohl gröfstentheils durch die Constitution der Huminsäure selbst bedingt ist.

IX. Produkte der Einwirkung einiger Körper auf die Humin- und Ulmin-Materien.

Chlorhuminsäure. — Das Ulmin, die Ulminsäure, das Humin und die Huminsäure erleiden durch Chlor dieselben Veränderungen. Alle diese Materien widerstehen mehrere Stunden lang der Einwirkung dieses Gases, wenn man es durch ein Gemenge derselben mit Wasser leitet; endlich wird aber die braune oder schwarze Farbe blafs oder ziegelroth und es erzeugt sich ein neuer, chlorhaltiger Körper. Man kann denselben Körper in mehreren verschiedenen Formen erhalten. Leitet man Chlorgas durch in Wasser zertheiltes Humin oder Ulmin aus Zucker, so bildet er, im lufttrockenen Zustande, ein orangegelbes Pulver. Aus einer Auflösung von ulmin- oder huminsaurem Ammoniak darge-

Digitized by Google

stellt, ist er ein ziegelrother Niederschlag, der, auf dem Filter gallertartig, blafsroth ist und beim Trocknen fast schwarz wird. Durch Pulvern nimmt er die orangegelbe Farbe an.

Durch längeres Einleiten von Chlor wird die neue Verbindung immer heller; beim Waschen und Trocknen färbt sie sich aber wieder orange, indem sie wahrscheinlich Chlor verliert.

Aus einer Auflösung von neutralem ulminsaurem Kali erhält man die Verbindung am schnellsten; die mit Wasser gemengte gallertartige Huminsäure widersteht der Einwirkung des Chlors länger und das Humin bedarf einer 20—40 stündigen Behandlung mit Chlor, ehe es sich in die neue Verbindung verwandelt. Diese besitzt, auf welche Art sie auch dargestellt seyn mag, immer dieselbe Zusammensetzung.

Im gallertartigen Zustande ist die Chlorhuminsäure geruchlos, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, durch Wasser daraus nicht fällbar. In Aether ist sie unlöslich, ebenso in Salzsäure. Von Salpetersäure wird sie in der Wärme zersetzt, indem sich eine rothe Substanz bildet, die ebenfalls entsteht, wenn man die Ulmin- oder Humin-Materien selbst mit Salpetersäure behandelt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schön rothbrauner Farbe auf; Wasser schlägt daraus braune Flocken nieder.

In verdünnten Alkalien, namentlich Ammoniak und Kali, ist die Chlorhuminsäure leicht löslich; Barytwasser löst sie nicht auf, der Baryt verbindet sich aber damit zu einem braunen schwer löslichen Salz. In concentrirtem Aetzkali löst sich die Säure mit dunkelbrauner Farbe, Schwefelsäure fällt dann eine Substanz daraus, welche alle Eigenschaften der Huminsäure besitzt.

Zu den nachstehenden Analysen wurde bei 120° getrocknete Chlorhuminsäure angewandt, die bei I. aus ulmin-

Digitized by Google

saurem Kali, bei II. aus einem Gemenge von Humin und Ulminsäure und bei III. aus Humin dargestellt war.

	I.	II.	III.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	50,53	50,80	51,41	32	51,49
Wasserstoff	3,34	3,30	3,35	26	3,41
Sauerstoff	36,26	35,96	„	17	35,78
Chlor	9,87	9,94	„	2	9,32.

Bei höherer Temperatur verliert die Verbindung noch 1 At. Wasser.

Eine durch Zersetzung einer Auflösung von huminsaurem Ammoniak mit Chlor erhaltene und bei 155° getrocknete Chlorhuminsäure besafs folgende Zusammensetzung:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	53,41	—	32	—	52,75
Wasserstoff	3,49	—	24	—	3,23
Sauerstoff	32,36	—	16	—	34,48
Chlor	10,74	—	2	—	9,54.

Die Chlorhuminsäure neutralisirt 1 At. Basis. Das Barytsalz erhält man durch Fällen des neutralen Kalisalzes mit Chlorbarium. Der bei 118° getrocknete Niederschlag enthält noch 1 Atom Wasser, welches in höherer Temperatur weggeht. Es besteht, der Analyse zufolge, aus:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	43,09	—	32	—	42,85
Wasserstoff	3,04	—	26	—	2,84
Sauerstoff	29,98	—	17	—	29,78
Chlor	8,64	—	2	—	7,76
Baryt	15,25	—	1	—	16,77.

Es ist hiernach nicht schwer, sich von der Zersetzung der Humin-Materien durch Chlor Rechenschaft zu geben. Die Auflösung, aus der die neue Verbindung niedergefallen ist, enthält nur Salzsäure und etwas von der neuen, nicht ganz unlöslichen Chlorverbindung. Es zersetzt sich also, bei der Einwirkung des Chlors, Wasser; es entsteht Salzsäure,

Digitized by Google

während der Sauerstoff des Wassers und Chlor sich mit der Humin-Materie vereinigen. Nehmen wir $\frac{4}{5}$ eines Aeq. roher Humin-Materie, so haben wir:

$$\frac{4}{5} \text{ von } C_{40}\ H_{30}\ O_{15} = C_{32}\ H_{24}\ O_{12}$$
$$+ \quad O_4\ Cl_2$$
$$C_{32}\ H_{24}\ O_{16}\ Cl_2.$$

Gewöhnlich enthält die Flüssigkeit etwas, aber sehr wenig, Ameisensäure, die wahrscheinlich den angewandten Materien noch anhing.

Acide bi-chlorohumique. — Beim Einleiten von Chlor in eine ammoniakalische Auflösung der Materie des schwarzen Torfs erhielt Mulder einen flockigen Niederschlag, der dunkler war, als die Chlorhuminsäure. Nach dem Trocknen bei 120° enthielt er:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . . .	46,00	—	32	—	46,09
Wasserstoff . . .	3,40	—	28	—	3,30
Sauerstoff . . .	34,48	—	18	—	33,92
Chlor	16,12	—	4	—	16,69.

Diese Verbindung enthält also 2 At. Chlor und 1 At. Wasser mehr als die vorhergehende.

Acide sesqui-chlorohumique. — Die Materie aus der Dammerde A. (S. 279) lieferte noch eine andere, im Chlorgehalte von den beiden vorhergehenden verschiedene Verbindung, die, bei 120° getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	48,84	—	64	—	48,64
Wasserstoff	3,59	—	54	—	3,35
Sauerstoff	34,62	—	35	—	34,81
Chlor	12,95	—	6	—	13,21.

$= 2\ (C_{32}\ H_{24}\ O_{16}\ Cl_3) + 3$ aq.

Es ergiebt sich hieraus, dafs die huminartigen Materien

Digitized by Google

der Dammerde, des Torfs und des Zuckers eine verschiedene Quantität Chlor aufnehmen, und zwar verbindet es sich immer mit dem Körper C_{32} H_{24} O_{10}.

Nitrohuminsäure. — Concentrirte Salpetersäure zersetzt die Ulmin- und Huminkörper des Zuckers, unter Bildung von viel Ameisensäure. Nimmt man hierzu eine grofse Quantität der Materien und mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnte Salpetersäure, so beginnt die Einwirkung, ohne Anwendung von Wärme, und mit starker Gasentwickelung.

Bei einer verdünnteren Säure färben sich die Materien bald rothbraun, wenn man erhitzt; sie lösen sich auf, die Farbe verschwindet fast ganz und unter bedeutender Gasentwickelung bildet sich Ameisensäure, salpetersaures Ammoniak und Kleesäure.

Die rothe, durch die Einwirkung der verdünnten Salpetersäure entstandene Substanz nennt Mulder *Nitrohuminsäure.* Sie bildet ein rostfarbiges, in Wasser und Alkohol lösliches, in Aether unlösliches Pulver, das an der Luft und mit Kupferoxyd nur sehr schwer verbrennt. Die wässerige Auflösung reagirt sauer.

Von verdünnter Schwefelsäure wird die Nitrohuminsäure nicht verändert; concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blutrother Farbe auf; Zusatz von Wasser bewirkt ihre Fällung. Salpetersäure bildet damit Kleesäure, Ameisensäure und salpetersaures Ammoniak; von Salzsäure wird sie nicht verändert. Sie löst sich in verdünntem Kali, Natron und Ammoniak, und Metallsalze erzeugen in diesen neutralen Auflösungen bräunlich-rothe Niederschläge. Beim Digeriren mit concentrirtem Kali entwickelt sich Ammoniak; löst man sie hernach in Wasser und fällt mit Schwefelsäure, so erhält man eine der Huminsäure ähnliche schwarze Substanz.

Die bei 120° getrocknete Nitrohuminsäure enthält:

Digitized by Google

	I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . .	55,14	—	55,43	—	48	—	54,98
Wasserstoff . .	3,33	—	3,49	—	36	—	3,37
Stickstoff . .	„	—	2,98	—	2	—	2,67
Sauerstoff . .	„	—	38,10	—	26	—	38,98.

Durch Auflösen der Nitrohuminsäure in Ammoniak und Verdampfen erhielt Mulder ein dunkelbraunes Salz, das bei 120° bestand, aus:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . . .	51,67	—	48	—	51,68
Wasserstoff . . .	4,33	—	48	—	4,22
Stickstoff . . .	„	—	6	—	7,48
Sauerstoff . . .	„	—	26	—	26,62

$= C_{48} H_{32} N_2 O_{24} + 2 N_2 H_6 + 2$ aq.

Das Silber- und Bleisalz erhält man durch Sättigen der Nitrohuminsäure mit verdünntem Kali und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd.

Das bei 115° getrocknete Silbersalz enthält:

	gefunden.		At.		berechnet.
Silberoxyd . . .	30,31	—	2	—	30,33
Nitrohuminsäure .	69,69	—	1	—	69,67.

Das aus derselben Auflösung gefällte Bleisalz enthält doppelt so viel Base als das vorhergehende Salz; es wurde bei 110° getrocknet.

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff. . . .	28,97	—	48	—	29,93
Wasserstoff . . .	1,88	—	36	—	1,83
Stickstoff . . .	1,80	—	2	—	1,47
Sauerstoff . . .	22,67	—	26	—	21,22
Bleioxyd	44,68	—	4	—	45,54.

Der Sauerstoff des Bleioxyds verhält sich zu dem der organischen Materie wie 4 : 26.

Die wahre Zusammensetzung der wasserfreien Nitrohuminsäure ist ohne Zweifel $C_{48} H_{32} N_2 O_{24}$, da aber die

Digitized by Google

Säure, ebenso wie ihre Salze, in höherer Temperatur immer Ameisensäure abgeben und bei 155° sich schon ganz zersetzen, so konnten sie nicht über 120° getrocknet werden. Bei dieser Temperatur enthalten die Salze, ebenso wie die Säure, noch 2 At. Wasser.

Ameisensäure und Kleesäure sind, aufser der Nitrohuminsäure und Stickoxydgas, die einzigen Zersetzungsprodukte der Humin-Materien mit Salpetersäure. Nehmen wir nun an, dafs 2 Aeq. der rohen Humin-Materie, $C_{40} H_{30} O_{15}$ aus der Salpetersäure $N_2 O_{44}$ aufnehmen, so haben wir:

		C_{80}	H_{60}	N_2	O_{74}.
1 Aeq.	Nitrohuminsäure . .	C_{48}	H_{36}	N_2	O_{26}
12 „	Ameisensäure . . .	C_{24}	H_{24}	„	O_{36}
4 „	Kleesäure	C_8	„	„	O_{12}
		C_{80}	H_{60}	N_2	O_{74}.

Die relativen Mengen der erzeugten Ameisen- und Kleesäure hängen aber von der Temperatur und der Zeitdauer ab, in welcher die Zersetzung vor sich geht.

Es ist oben erwähnt worden, dafs concentrirtes Aetzkali in der Wärme Ammoniak aus der Nitrohuminsäure entwickelt. Digerirt man so lange, bis alles Ammoniak entwichen ist, so ist die Verbindung ebenfalls in eine der Huminsäure ähnliche Materie übergegangen, die man durch Schwefelsäure ausfällen kann. Wenigstens erhält man eine schwärzliche Gallerte, welche mit Salpetersäure roth wird und mehrere andere Eigenschaften der Huminsäure besitzt. Die alkalische Auflösung enthält Ameisensäure.

Beim Behandeln der Materie aus der Dammerde A mit Salpetersäure, die mit 4 Th. Wasser verdünnt war, in der Siedhitze, löste sich ein grofser Theil mit brauner Farbe auf; beim Erkalten und auf Wasserzusatz setzte sich eine

Digitized by Google

rothe flockige Substanz ab. Das Ungelöste, so wie das abgeschiedene flockige Pulver war Nitrohuminsäure.

Aus der Materie des schwarzen Torfs entstehen bei gleicher Behandlung dieselben Produkte.

Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die Humin- und Ulmin-Materien. — Stärkere Säuren und Alkalien erzeugen aus den Humin- und Ulmin-Materien des Zuckers dieselben neuen Körper. Bei der ersten Einwirkung einer Säure werden, unter Absorption von Sauerstoff, die Ulminkörper in Huminkörper verwandelt. Nach Beendigung dieser Einwirkung wird noch mehr Sauerstoff absorbirt, indem sich Ameisensäure und eine neue ganz schwarze Materie erzeugt, die, wie die Huminmaterien selbst, in Alkalien löslich oder unlöslich erhalten werden kann. Bei Anwendung stärkerer Alkalien ist der Luftzutritt nicht nothwendig; das Resultat ist dasselbe, wie bei der Einwirkung von Säuren und bei Luftzutritt. Bei fortdauernder Einwirkung treten die Elemente des Wassers aus der schwarzen Materie aus, was so lange anhält, bis letztere ganz zersetzt ist.

Zur Umwandlung des Ulmins in Humin darf ersteres nur mit etwas starker Schwefelsäure an der Luft gekocht werden; $C_{40} H_{32} O_{14}$ geht alsdann zuletzt in $C_{40} H_{30} O_{15}$ über; zur Modification der Ulminsäure in Huminsäure sind dieselben Bedingungen hinreichend. In letzterem Fall werden aber 3 At. Wasser aufgenommen und die Materie wird theilweise unlöslich, so dafs $C_{40} H_{28} O_{12}$ zum Theil in $C_{40} H_{24} O_{12}$ oder auch in $C_{40} H_{30} O_{15}$ übergeht. Wahrscheinlich ist es das Wasser, das sich unter Absorbtion von 2 At. Sauerstoff mit H_4 bildet, welches durch seine Verbindung mit $C_{40} H_{24} O_{12}$ die Materie unlöslich macht.

Mengt man Ulmin oder Ulminsäure vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure, so geht, nach einigen Stunden, dieselbe Zersetzung vor sich. Man mischt den schwarzen Teig

Digitized by Google

auf einmal mit viel Wasser und wäscht die Materie mit reinem Wasser aus. Sie löst sich darin nur wenig, ebenso wie die Ulminsäure aus Zucker. Nach dem Trocknen hat man ein schwarzes Pulver von krystallinischem Ansehen.

Mengt man Schwefelsäure etwas rasch mit den Ulmin- oder Humin-Materien, so entsteht oft eine eigenthümliche schwarze Substanz, die man, mittelst Salzsäure und Aetzkali z. B., von constanter Zusammensetzung erhält.

Mulder behandelte ferner noch Protein mit kochender Salzsäure. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit filtrirt, der unlösliche Rückstand gewaschen und nochmals 8 Stunden lang mit concentrirter Salzsäure gekocht. Es blieb nur eine schwarze, in Wasser und Alkalien unlösliche Materie (I. u. II.) zurück.

Es wurden nun Humin und Huminsäure aus Zucker mit sehr concentrirter Kalilauge behandelt; es entstand eine schön blutrothe Auflösung. Es löste sich dann alles in Wasser, bis auf eine unwägbare Menge von schwarzen Flocken; die Auflösung wurde dann mit Schwefelsäure gefällt, die schwarze Materie (III.) mit Wasser gewaschen und bei 145° getrocknet. Die Analyse gab:

	I.	II.	III.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	70,79	70,94	70,77	34	70,99
Wasserstoff	4,58	4,50	4,79	26	4,43
Sauerstoff	24,63	24,56	24,44	9	24,58.

Bei der Zersetzung der Humin-Materie durch Salzsäure in diese Substanz, bildet sich noch Ameisensäure; nehmen wir an, dafs $C_{40}\ H_{32}\ O_{16}$ mit Säure behandelt wurde, so bildet sich, unter Absorbtion von 2 At. Sauerstoff, $C_{34}\ H_{26}\ O_9 + 3(C_2\ H_2\ O_3)$.

Die schwarze Substanz zersetzt sich mit kochender Salpetersäure sehr schwer und giebt eine rothe Auflösung,

Digitized by Google

welche Nitrohuminsäure enthält. Der Rückstand wird nicht roth, von Chlor nicht zersetzt und verhält sich wie Kohle.

Verlängert man die Einwirkung des Kali's auf die Huminmaterien, bis die Masse einen Augenblick ins Schmelzen kommt, so entwickelt sich etwas Wasserstoff und man findet Kohlensäure mit dem Alkali verbunden. Es hat sich dann fast die ganze Materie in eine schwarze, in dem Alkali unlösliche Substanz verwandelt. Man bringt sie auf ein Filter und wäscht sie aus. Sie verbrennt sehr schwer. Bei 140° getrocknet enthielt sie, nach der Analyse:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . . .	77,70	—	34	—	78,18
Wasserstoff . . .	4,07	—	20	—	3,76
Sauerstoff . . .	18,23	—	6	—	18,06.

Sie unterscheidet sich von der vorhergehenden Materie nur durch $H_6 O_3$ und hat also nur die Elemente des Wassers verloren.

Bei weiterer Einwirkung des schmelzenden Kali's entwickelt sich noch mehr Wasserstoff, die Masse bläht sich endlich nicht mehr auf und läfst im Dunkeln einige feurige Punkte erkennen; erhitzt man noch weiter, so riecht sie empyreumatisch. Beim Auflösen in Wasser erhält man ein schwarzes, unlösliches Pulver, das bei 150° getrocknet folgende Zusammensetzung hat:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . . .	86,84	—	34	—	87,03
Wasserstoff . . .	3,18	—	14	—	2,93
Sauerstoff . . .	9,98	—	3	—	10,04.

Die Materie hat also hier wiederum nur die Elemente des Wassers verloren, da sie sich von der vorhergehenden nur durch $H_6 O_3$ unterscheidet.

Es ist klar, dafs man mittelst einer gröfseren Quantität Alkali durch Elimination von $H_6 O_3$ wahrscheinlich eine Materie

Digitized by Google

von der Formel C_{34} H_8 erzeugen könnte, die sich ihrerseits, immer unter Entwickelung von Wasserstoff, zersetzen würde, bis aller Kohlenstoff durch den Sauerstoff des Wassers und des Kali's in Kohlensäure verwandelt wäre. Ein Theil der vorhergehenden Materie, mit einem grofsen Ueberschufs von Kali erhitzt, wurde vollständig zersetzt, indem nur kohlensaures Kali zurückblieb.

Es geht daraus hervor, dafs starke Säuren die Humin-Materien in Ameisensäure und in eine schwarze, unlösliche Substanz, C_{34} H_{26} O_9, umwandeln; dafs Alkalien, unter geeigneten Umständen, daraus dieselbe schwarze Substanz erzeugen, und dafs, bei weiterer Einwirkung von nicht überschüssigem Alkali, sie die Elemente des Wassers abgiebt, von denen der Wasserstoff frei wird, der Sauerstoff aber Kohlensäure bildet. C_{40} H_{30} O_{15} gaben, bei dem letzten Versuche, H_{16} und $6(CO_2)$.

Die beiden letzten Körper dürfen indessen nicht als bestimmt zusammengesetzte Verbindungen betrachtet werden, da sie wahrscheinlich nur Gemenge sind; ihre Zusammensetzung kann uns jedoch das Verhalten der Alkalien auf die Humin-Materien deutlich machen.

Die Substanz, $C_{34}H_{26}O_9$, welche aus Protein mittelst Salzsäure, und aus künstlichem Humin mittelst Kali entsteht, scheint von constanter Zusammensetzung zu seyn; sie hat sich auch unter ganz verschiedenen Bedingungen gebildet.

Darstellung von Gerbstoff.

Duval*) giebt an, dafs man zur Darstellung des Gerbestoffs, wie gewöhnlich, gleiche Theile Galläpfel und Aether

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LXXIV. p. 222.

Digitized by Google

nehmen und das Ganze, nach monatlanger Maceration in einem Glas- oder Steingutgefäfse, wo es zu einem ziemlich festen Teig geworden ist, zwischen starker Leinwand auspressen solle. Das so erhaltene Produkt besitzt die Consistenz der Melasse, ist sehr klebrig und wird durch Austrocknen in einem in's Chlorcalciumbad gestellten flachen Gefäfse vollkommen von dem Aether befreit. Dafs dieses Verfahren, wo nicht umständlicher, doch einen gröfseren Verlust nach sich zieht, als bei Anwendung des von Pelouze angegebenen Apparats, ist einleuchtend.

Ueber die Bildung der Lampensäure.

Die nach den Untersuchungen von Stafs und Martens aus, je nach der Temperatur der Platinspirale wechselnden, Verhältnissen von Essigsäure, Ameisensäure und Aldehydsäure bestehende Lampensäure bildet sich nach Marchand*) in constanten Verhältnissen bei Anstellung des Leidenfrost'schen Versuch's mit Alkohol oder Aether.

Läfst man Alkohol oder Aether tropfenweise in eine erhitzte Platinschale fallen, so rollt die Flüssigkeit auf der Metallfläche hin und her, ohne merklich zu verdampfen, indem dabei die bekannten Erscheinungen auftreten. Man kann die gebildeten Produkte leicht auffangen, wenn man die Schale mit einer tubulirten Retorte bedeckt, deren Boden abgesprengt ist; durch den Tubulus gieſst man von Zeit zu Zeit neue Flüssigkeit hinzu und kann sich so in kurzer Zeit eine nicht unbedeutende Quantität des Destillats verschaffen. Dieses besitzt alle Eigenschaften der Lampensäure.

*) Journal für prakt. Chemie. Bd. XIX. S. 57.

Digitized by Google

Das relative Verhältnifs der Gemengtheile dieser Säure hängt von der Temperatur der Platinschale ab.

Statt Platin kann man eben so gut *polirte* kupferne, eiserne, porzellanene Schalen anwenden, nur darf die Metallfläche nicht rauh seyn. Die Temperatur, bei welcher die Erscheinung mit Alkohol eintritt, ist bei 60°.

Marchand betrachtet übrigens die von Buff*) gegebene Erklärung dieser Erscheinungen als vollkommen genügend.

Einwirkung des Kalium's und Natrium's auf einige Aethyloxydsalze.

Diese ist von Löwig und Weidmann untersucht worden**).

Einwirkung des Kalium's auf Essigäther. — Der Essigäther wird augenblicklich vom Kalium zersetzt und zwar anfangs oft bis zum Entzünden. Bei langsamer und ruhiger Einwirkung geräth der Aether in gelindes Kochen, es scheidet sich sogleich ein flockiges Salz ab, was bei sehr rascher Einwirkung eine gelbliche oder braune Farbe annimmt. Ein permanentes Gas wird nicht entwickelt. Setzt man so lange Kalium zu, bis es nicht mehr verschwindet, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die mit Wasser eine braune Lösung liefert, auf deren Oberfläche sich eine farblose ätherische Flüssigkeit abschied.

Letztere war reiner Essigäther, welcher der Einwirkung des Kalium's entgangen war.

*) Annalen Bd. II. S. 220.

**) Poggend. Annal. Bd. L. S. 95.

Digitized by Google

Die braungefärbte wässrige Auflösung lieferte durch Destillation noch Weingeist; nach der Neutralisation absorbirte sie Sauerstoff und reducirte salpetersaures Silberoxyd. Nach längerer Berührung der Flüssigkeit mit Sauerstoff wurde indessen keine Reduction beobachtet. Beim Uebersättigen der alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelsäure entfärbte sie sich, während einige Flocken einer gelben Substanz niedergeschlagen wurden. Bei der Destillation der sauren Flüssigkeit ging eine Säure über, die in den äufseren Eigenschaften sehr mit der Essigsäure übereinkam. Das saure Destillat löste Silberoxyd auf, beim Erwärmen fiel aber sogleich metallisches Silber zu Boden. Bei überschüssigem Silberoxyd blieb essigsaures Silberoxyd in Auflösung, welches nicht mehr reducirend einwirkte.

Durch Sättigen des sauren Destillats mit kohlensaurem Baryt und Verdampfen der Flüssigkeit bei Luftzutritt wurde ein schwer krystallisirbares, gelbliches Salz erhalten; es war essigsaurer Baryt.

Die Produkte, welche demnach durch Einwirkung des Kaliums auf Essigäther erhalten werden, sind Weingeist und eine Verbindung des Acetyls mit Sauerstoff, die weniger Sauerstoff enthält, als die Essigsäure. Der Weingeist kann nur bei Behandlung der Salzmasse mit Wasser entstehen und in derselben mufs Aether angenommen werden, der an Kali gebunden ist. Das Kalium entzieht also der Essigsäure Sauerstoff und verwandelt dieselbe in ein niedrigeres Oxyd des Acetyls; das gebildete Kali bleibt zum Theil mit der Säure, zum Theil (wahrscheinlich) mit dem freigewordenen Aether verbunden. Löwig und Weidmann lassen es unentschieden, ob die entstandene Säure, unteracetylige Säure, $C_4 H_6 O_{1\frac{1}{2}}$ oder acetylige Säure. $C_4 H_6 O_2$ sey; Acetyloxyd bildet sich nicht, da in der in Wasser gelösten Salzmasse kein Aldehyd nachgewiesen werden konnte.

Einwirkung des Natriums auf Benzoeäther. — Bei

Digitized by Google

gew. Temperatur wirkt Natrium nicht auf Benzoeäther, sondern erst zwischen 70° — 80°; der Aether wird dabei endlich ganz braungelb und nach und nach fest. Gasentwickelung wird hierbei nicht wahrgenommen. Zur Entfernung des unzersetzten Benzoeäthers wurde die Masse mit Aether ausgezogen; es bildete sich eine tief dunkelbraune ätherische Lösung, während eine Salzmasse abgeschieden wurde.

Die ätherische Lösung lieferte bei der Destillation reinen Aether und einen braunen, öligen, in Wasser unlöslichen, mit Wasser und Weingeist mischbaren Rückstand, der von wässrigem Kali schwierig zersetzt wurde in etwas benzoesaures Kali und in ein anderes Kalisalz, das eine neue Säure enthielt. Mit einer weingeistigen Kalilösung geht diese Zersetzung sehr schnell. Uebersättigt man dann die wässrige Lösung mit Salzsäure, so erhält man einen Niederschlag, der aus Benzoesäure und der neuen Säure besteht, welche von Löwig und Weidmann *unterbenzoylige Säure* genannt wird. Letztere ist in kochendem Wasser unlöslich, wodurch sie von der Benzoesäure getrennt werden kann. Die ätherische Lösung enthielt also ein Gemenge von unzersetztem Benzoeäther mit unterbenzoyligsaurem Aether.

Das in Aether unlösliche Salz bestand aus Aetherkali und benzoesaurem Kali.

Die unterbenzoylige Säure ist im reinen Zustande gelbbraun, harzähnlich, von der Consistenz des dicken Terpentins, schmilzt leicht zu einer durchsichtigen gelben Flüssigkeit. Sie ist in Wasser ganz unlöslich, aber löslich in Weingeist und Aether. Aus ihrer Auflösung in Kali wird sie durch Säuren wieder unverändert gefällt; sie ist nicht flüchtig. Der Analyse nach besteht sie aus:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	76,67	—	14	—	76,73
Wasserstoff	5,60	—	12	—	5,36
Sauerstoff	17,73	—	$2\frac{1}{2}$	—	17,91

Digitized by Google

Das Bleisalz besteht:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	39,13	—	14	—	40,00
Wasserstoff	2,93	—	10	—	2,33
Sauerstoff	5,04	—	$1\frac{1}{2}$	—	4,93
Bleioxyd	52,90	—	1	—	52,74

Die wasserfreie Säure ist also $C_{14} H_{10} O_{1\frac{1}{2}}$ und enthält halb so viel Sauerstoff, als die Benzoesäure.

Die alkalischen Salze dieser Säure sind in Wasser mit gelbbrauner Farbe löslich; die übrigen Salze sind fast alle unlöslich oder schwer löslich.

Bei der Einwirkung des Natriums auf Benzoeäther entsteht also unterbenzoyligsaurer Aether, Aethernatron und benzoesaures Natron.

Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther. — Die Zersetzung geht, wenn nicht erwärmt wird, nur langsam von Statten und es scheidet sich ein etwas gelblich gefärbtes Salz aus, indem sich gleichzeitig an allen Punkten in der Flüssigkeit Gasblasen entwickeln. Dieses Gas ist *Kohlenoxyd.* Bei der Destillation des mit Natrium zersetzten Ameisenäthers, ohne Wasserzusatz, erhielten Löwig und Weidmann Weingeist, mit nicht zersetztem Aether gemischt, woraus sich schliefsen läfst, dafs die Bildung des Kohlenoxyds mit der des Weingeists im Zusammenhang steht; es läfst sich annehmen, dafs ein Theil Ameisenäther durch Natrium für sich zerfällt in Kohlenoxyd, Wasser und Aether, welche letztere sich im Moment der Freiwerdung mit einander verbinden. 1 At. Ameisenäther, $C_6 H_{12} O_4$ giebt 1 At. Weingeist, $C_4 H_{12} O_2$ und 2 At. Kohlenoxyd, $C_2 O_2$.

Die in Wasser gelöste alkalische Flüssigkeit lieferte, nach der Uebersättigung mit Schwefelsäure und Destillation, ein saures Destillat, aus welchem durch Sättigen mit kohlensau-

Digitized by Google

rem Baryt ein Barytsalz erhalten wurde von folgender Zusammensetzung:

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff . . .	12,84	— 8 —	13,80
Wasserstoff . . .	1,39	— 8 —	1,12
Sauerstoff	21,11	— 9 —	20,32
Baryt	64,66	— 3 —	64,76.

Die durch Zersetzung von Ameisenäther mit Natrium erhaltene Masse absorbirt keinen Sauerstoff.

Das Barytsalz ist ohne Zweifel ein gemengtes Salz; es enthielt Ameisensäure und wohl noch eine neue Säure, über deren wirkliche Existenz indessen noch die Versuche fehlen.

Einwirkung des Natriums auf Oxaläther und Kohlensäureäther. — Dafs bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Oxaläther, Kohlensäureäther, unter Entwickelung von Kohlenoxydgas gebildet wird, ist bekannt *), wie ersterer aber entsteht, ist noch nicht gezeigt worden.

Der Kohlensäureäther wird schon bei der ersten Einwirkung des Natriums gebildet, und nicht erst wenn die zersetzte Masse mit Wasser zusammengebracht wird. Destillirt man den Kohlensäureäther von der zersetzten Masse vollständig ab, löst dann in Wasser auf und unterwirft die alkalische, fast schwarzbraune Auflösung wieder der Destillation, so erhält man ziemlich viel Weingeist. Uebersättigt man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, ohne Entfärbung der Flüssigkeit. Letztere enthält Ameisensäure, und setzt bei längerem Stehen an der Luft, noch mehr von dem schwarzen Pulver ab.

Fällt man die wässrige Lösung der zersetzten Masse mit einem Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen starken braunen Niederschlag, der nach der Zer-

*) Annal. Bd. XIX. S. 17.

Digitized by Google

setzung mit Schwefelwasserstoff ein nur schwach gelb gefärbtes Filtrat liefert, welches aber an der Luft sich nach und nach braun färbte, während ein schwarzes Pulver zu Boden fiel. Besonders schnell geht diefs beim langsamen Verdampfen vor sich. Bei der Behandlung der eingedampften Masse mit Wasser löst sich ein grofser Theil mit brauner Farbe wieder auf und es bleibt ein schwarzes, mit Krystallen von *Kleesäure* gemengtes Pulver zurück. Die erhaltene dunkle Lösung konnte durch öfteres Auflösen und Wiederabdampfen ganz in den unlöslichen schwarzen Stoff übergeführt werden. Aether zog aus dem letzteren, welcher in Wasser ganz unlöslich ist, einen braunen Stoff aus, während ein schwarzer zurückblieb. Erhitzt man den in Aether löslichen Stoff mit Wasser, so geht er ebenfalls in den in Aether unlöslichen über.

Diese schwarze, in Wasser und Aether unlösliche Substanz nennen Löwig und Weidmann *Nigrinsäure*. Sie ist leicht, selbst in ganz schwachem Weingeist mit dunkelschwarzer Farbe löslich und röthet schwach Lacmus. Sättigt man diese Lösung mit Schwefelwasserstoff und läfst sie bei Luftabschlufs einige Zeit stehen, so scheidet sich Schwefel aus, die Flüssigkeit entfärbt sich zum Theil und die Säure geht in diejenige über, welche sich in Wasser löst. Hieraus ergiebt sich, dafs bei Behandlung des nigrinsauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff die Nigrinsäure reducirt wird. Das Produkt dieser Reduction geht an der Luft, durch Sauerstoffaufnahme, zuerst in die in Wasser unlösliche, aber in Aether lösliche und dann erst in die in Wasser und Aether unlösliche ursprüngliche Säure über.

Die Kalk-, Natron- und Ammoniaksalze dieser Säure sind in verdünnten Lösungen braun und in concentrirten dunkelschwarz; beim Verdunsten bleiben schwarze, spröde, nicht krystallisirbare Massen zurück. Die übrigen Salze sind

Digitized by Google

fast alle in Wasser unlöslich und sind braun oder schwarz. Das Ammoniaksalz gab mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen dunkelbraunen, nach dem Trocknen glänzenden Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff . . .	31,59	— 14 —	32,93
Wasserstoff . . .	3,03	— 14 —	2,69
Sauerstoff . . .	22,66	— 7 —	21,53
Bleioxyd	42,72	— 1 —	42,85.

Die Formel für die freie Säure ist daher wahrscheinlich $C_{14}\ H_{14}\ O_7 + aq.$

Weingeist, kleesaures, ameisensaures und nigrinsaures Natron werden hiernach bei der Behandlung des mit Natrium zersetzten Kleeäthers mit Wasser, nach Entfernung des Kohlensäureäthers gebildet. Die ganze Zersetzung erstreckt sich indessen nur auf die Kleesäure; der Aether verbindet sich theils mit Kohlensäure, theils mit Kali zu Aetherkali.

Kohlensäureäther entwickelt beim Erwärmen mit Natrium reines Kohlenoxydgas und es bleibt eine weiße, aus Aetherkali und kohlensaurem Kali bestehende Salzmasse zurück. Das Natrium entzieht also der Kohlensäure die Hälfte Sauerstoff; es entsteht Kali, welches mit dem Aether verbunden bleibt und Kohlenoxyd entweicht.

Die Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium erklären nun Löwig und Weidmann auf folgende Art: Zwei Atomen Kleeäther werden durch 1 At. Natrium, 1 At. Sauerstoff entzogen, wodurch 2 At. Kohlensäureäther, 1 At. Natron und eine aus 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff bestehende Verbindung, das Kohlensuboxyd, entstehen; nämlich:

$$C_{12}\ H_{20}\ O_8 + Na = 2\ C_5\ H_{10}\ O_3 + Na\,O + C_2\,O.$$

Der gebildete Kohlensäureäther wird aber durch einen anderen Theil Natrium theilweise, wie angeführt, in Kohlenoxyd und Aethernatron zersetzt. Das Natron, welches ent-

Digitized by Google

steht, bleibt zum Theil mit dem Kohlensuboxyd verbunden, zum Theil zersetzt es Kleeäther und bildet kleesaures Natron und Aethernatron.

Kommt nun die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung, so zerfällt das Aethernatron in Weingeist und Natronhydrat. Die Verbindung des Kohlensuboxyds mit Natron vereinigt sich ebenfalls mit den Bestandtheilen des Wassers und bildet ameisensaures und nigrinsaures Natron. Wird angenommen 14 At. Kohlensuboxyd wären verbunden mit 8 At. Natron oder es wirkten bei der Auflösung in Wasser 8 At. Natron auf dasselbe ein, so findet folgende Zersezzung statt:

14 At. Kohlensuboxyd . . .	C_{28}		O_{14}	
14 „ Wasser		H_{28}	O_{14}	
8 „ Natron			O_8	Na_8
	C_{28}	H_{28}	O_{36}	Na_8.

bilden:

1 At. nigrinsaures Natron . .	C_{14}	H_{14}	O_8,	Na
7 „ ameisensaures Natron . .	C_{14}	H_{14}	O_{28},	Na_7
	C_{28}	H_{28}	O_{36},	Na_8.

Auf 14 At. Kleeäther wirken 7 At. Natrium ein und bilden 14 At. Kohlensäureäther, 7 At. Kohlensuboxyd und 7 At. Natron: $14\ C_6\ H_{10}\ O_4 + 7\ Na = 14\ C_5\ H_{10}\ O_3 + 7\ C_2\ O + 7\ NaO$.

Mit 7 At. Kohlensuboxyd bleiben 4 At. Natron verbunden und 3 At. Natron zersetzen $1\frac{1}{2}$ At. Kleeäther, wodurch $1\frac{1}{2}$ At. kleesaures Natron und $1\frac{1}{2}$ At. Aethernatron gebildet werden. Die erste Einwirkung des Natriums besteht daher ebenfalls in einer Reduction der Kleesäure.

Digitized by Google

Ueber Holzgeist, Xylit, Mesit und deren Zersetzungsprodukte.

F. Weidmann und E. Schweizer haben in einer Reihe von Abhandlungen *) ihre Untersuchungen über Holzgeist, Xylit, Mesit und deren Zersetzungsprodukte bekannt gemacht; wir theilen hier die von diesen Chemikern gefundenen Thatsachen mit, ohne die von ihnen hierauf gegründeten Hypothesen weiter zu erörtern.

In der ersten Abhandlung beschäftigen sich Weidmann und Schweizer mit der Zusammensetzung und dem Verhalten des Dumas'- und Peligot'schen Holzgeistes; ferner mit der aus dem rohen Holzgeiste mittelst Chlorcalcium abscheidbaren Verbindung, welche Gmelin **), *Lignon* Weidmann und Schweizer aber *Xylit* nennen.

Die Scheidung des eigentlichen Holzgeistes $C_2 H_8 O_2$, von dem ihn begleitenden Xylit, gründet sich auf die Fähigkeit des ersteren mit Chlorcalcium eine Verbindung einzugehen, welche dem Xylit ganz mangelt. Um daher den Holzgeist rein zu erhalten, rectificirt man das rohe Material bis zur Farblosigkeit über gebrannten Kalk und destillirt dann wiederholt über Chlorcalcium bei 100°. Die rückbleibende Masse enthält blofs Holzgeist und wird, mit Wasser gemischt, wieder destillirt. Das zuerst Uebergehende war, nach der Rectification über Kalk, reiner Holzgeist.

Unterwirft man ein Gemenge von gleichen Theilen Holzgeist und Schwefelsäure der Destillation, so geht zuerst unveränderter Holzgeist, später schweflige Säure, ein leichtes Oel und Essigsäure, öfters auch etwas schwefelsaures

*) Poggend. Annal. Bd XLIII. S. 593. Bd. XLIX. S. 135 u. 293. und Bd. L. S. 265.

**) Annal. Bd. XXV. S. 47.

Digitized by Google

Methylen über. Bei Anwendung von mehr Schwefelsäure entsteht mehr schwefelsaures Methylen, aber kein leichtes Oel.

Dieses Oel, welches Weidmann und Schweizer *Methol* nennen, ist ihrer ersten Angabe zufolge mit dem von Kane bei der Reinigung des rohen Holzgeistes erhaltenen Oele, $C_{20}\ H_{30}\ O$ identisch, spätere Analysen zeigten jedoch, dafs es sauerstofffrei ist.

Bei der Destillation von schwefelsaurem Methylen mit Wasser bleibt in der Retorte Schwefelmethylensäure, während eine milchige Flüssigkeit übergeht, aus der sich nach und nach Oeltropfen absondern. In der von dem Oele getrennten Flüssigkeit konnte nach Weidmann's und Schweizer's erster Angabe, kein Holzgeist nachgewiesen werden. Ganz ähnlich sollten sich essigsaures und kleesaures Methylen mit Wasser oder Kali verhalten, nur lieferte letzteres am meisten von der ölartigen Verbindung.

Das so erhaltene Oel riecht aromatisch, dem Methol ähnlich, und hat, der Analyse zufolge, nachstehende Zusammensetzung:

			berechnet.		gefunden.
20 At.	Kohlenstoff	1528,70	— 80,86	—	80,51
42 „	Wasserstoff	262,07	— 13,85	—	13,94
1 „	Sauerstoff	100,00	— 5,29	—	5,55
		1890,77	— 100,00	—	100,00.

Weidmann und Schweizer schlossen aus der Bildung dieses Oels, statt des Holzgeistes, dafs das Methyloxyd keine dem Aether analoge Constitution haben könne.

Bei einer späteren Behandlung von reinem kleesaurem Methylen mit Kalilösung erhielten sie indessen bei der Destillation eine Flüssigkeit, welche wirklich Holzgeist enthielt, woraus hervorgeht, dafs der erwähnte ölartige Körper wohl nur ein secundäres Zersetzungsprodukt ist.

Eine wässrige Lösung von Kali verändert den Holzgeist, selbst bei vollständig abgehaltener Luft, sehr schnell; es

Digitized by Google

bildet sich ein gelblich-weifser, flockiger Niederschlag, der sich einem Harze ähnlich verhält. Auf der Flüssigkeit sammeln sich mit der Zeit Oeltropfen. Wasserfreier Holzgeist löst Kalihydrat mit dunkelrother Färbung und Abscheidung von kohlensaurem Kali.

Löwig *) hat früher angegeben, dafs bei der Einwirkung von Kalium auf Holzgeist kein Wasserstoffgas entwickelt werde. Weidmann und Schweizer zeigen nun, dafs Löwig zu seinen Versuchen keinen Holzgeist, sondern Xylit angewandt habe. Nach ihnen löst sich Kalium in reinem Holzgeist unter bedeutender Wärme- und Wasserstoffentwickelung auf, ohne dafs er sich anfangs färbt. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse, welche nach Entfernung des Holzgeistes durch Erhitzen, bei der Destillation mit Wasser wieder Holzgeist lieferte.

Bei der Analyse einer unter der Luftpumpe abgedampften, durch Behandlung von Holzgeist mit Kalium erhaltenen weifsen, nur an der Oberfläche etwas braunen Masse, fanden Weidmann und Schweizer Resultate, welche sie der nachstehenden Formel als annähernd betrachten, wornach sie als eine Verbindung von Holzätherkali mit Holzgeist angesehen werden könne.

			berechnet.		gefunden.
4 At.	Kohlenstoff	305,74	— 23,85	—	21,73
14 „	Wasserstoff	87,36	— 6,81	—	6,21
3 „	Sauerstoff	300,00	— 23,37	—	25,96
1 „	Kali . .	589,92	— 45,97	—	46,10
		1283,02	— 100,00	—	100,00.

Xylit.

In ihrer ersten Abhandlung geben Weidmann und Schweizer für diesen Körper die Formel $C_6 H_{14} O_3$ an,

*) Poggend. Annal. Bd. XLII. S. 399.

Digitized by Google

später fanden sie aber, dafs die früher analysirte Verbindung nicht rein, sondern mit Holzgeist gemengt war. Nach ihren späteren, oft wiederholten Analysen besitzt der Xylit folgende Zusammensetzung, welche wohl ebenfalls noch eine Berichtigung erfahren möchte:

			in 100 Theilen.
6 At. Kohlenstoff	458,61	—	58,58
12 „ Wasserstoff	47,87	—	9,56
$2\frac{1}{2}$ „ Sauerstoff	250,00	—	31,86
	783,48	—	100,00.

Der gefundene Kohlenstoffgehalt differirt in mehreren Analysen um 1 — $1\frac{1}{2}$ pCt. von dem Berechneten, dagegen stimmt das gefundene spec. Gewicht des Dampfes 2,177 mit dem berechneten 2,159 überein.

Der reine Xylit hat einen angenehmen, äufserst flüchtigen Geruch und brennenden Geschmack; sein Siedpunkt liegt bei 61°,5, sein spec. Gewicht ist 0,816; er läfst sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Weingeist und Aether mischen, löst nur wenig Chlorcalcium auf und brennt mit hellleuchtender Flamme.

Werden gleiche Theile Schwefelsäure und Xylit einer Destillation unterworfen, so geht anfangs eine Flüssigkeit ohne schweflige Säure über, welche aus unverändertem Xylit und einem anderen Körper besteht, welchen Weidmann und Schweizer zuerst für Reichenbach's *Mesit* hielten und als solchen beschrieben, später aber mit dem Namen *Mesiten* belegten. Wenn die Entwickelung der schwefligen Säure eintritt, trennt sich das dann folgende Destillat in 2 Schichten, von denen die obere gelb gefärbte hauptsächlich aus Mesit, Methol und schwefliger Säure, die untere aus Xylit, Wasser, Essigsäure, schwefliger Säure und bisweilen etwas schwefelsaurem Methylen besteht.

Bei der Destillation von Schwefelsäure, Xylit und Klee-

Digitized by Google

salz erhielten Weidmann und Schweizer aufser den anderen erwähnten Produkten auch Krystalle von kleesaurem Methylen. Die Trennung des Mesitens von Xylit bewerkstelligten Weidmann und Schweizer nach ihrer Angabe durch Chlorcalcium, welches in letzterem löslich, in dem Mesiten aber unlöslich seyn soll. Das reine Mesiten brennt mit leuchtender rufsender Flamme, löst sich in ohngefähr 3 Th. Wasser, besitzt ein spec. Gewicht von 0,808 und einen Siedpunkt von 63° C.

Aus den ersten Analysen berechneten Weidmann und Schweizer für das Mesiten die Formel $C_6 H_{13} O_3$, aus den späteren $C_6 H_{12} O_3$. Sie erhielten nämlich:

	gefunden. I.		II.	At.	berechnet.
Kohlenstoff .	55,79 —	54,87 —	54,75 —	6 —	55,03
Wasserstoff .	9,64 —	9,14 —	9,40 —	12 —	9,00
Sauerstoff .	34,57 —	35,99 —	35,85 —	3 —	34,97.

Das gefundene specifische Gewicht des Dampfes ist = 2,873.

Durch Destillation von 2 Th. Xylit mit 2 Th. Braunstein und 3 Th. Schwefelsäure, die mit gleich viel Wasser verdünnt worden war, erhielten Weidmann und Schweizer eine leicht flüchtige, nach Aldehyd riechende Flüssigkeit, welche nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium, Sättigen mit Ammoniak, durch Zusatz von Aether milchig getrübt wurde und später Krystalle absetzte, welche von ihnen für Aldehydammoniak gehalten werden.

Durch Einwirkung von wässrigem Kali auf Xylit entsteht, neben geringen Mengen eines harzartigen und öligen Körpers, vorzüglich Essigsäure und Holzgeist. Durch Behandlung von wasserfreiem Xylit mit Kalihydrat, entsteht aber, neben Holzgeist, eine andere Säure, welche Weidmann und Schweizer *Xylitsäure* nennen.

Zur Darstellung des reinen Kalisalzes dieser Säure bringt man zu dem Xylit fein geriebenes Kalihydrat in kleinen

Digitized by Google

Portionen, unter Umschütteln, indem man den Zutritt der Luft so viel als möglich vermeidet. Das Salz scheidet sich nach einigen Augenblicken aus und schwimmt, wenn der Xylit ganz rein ist, in weifsen silberglänzenden Blättchen in der Flüssigkeit. Sobald die Masse etwas braun zu werden anfängt, wird der Zusatz von Kalihydrat unterbrochen und das Ganze kurze Zeit ruhig stehen gelassen, wobei das etwa zusammengebackene Kali sich zu Boden setzt, während sich darüber das Salz sammelt. Man schlämmt dasselbe sorgfältig mit der Flüssigkeit von dem Kali ab und bringt es, vor Luftzutritt geschützt, auf ein trockenes Filter. Nach dem Ablaufen der Flüssigkeit wascht man es noch mit etwas wasserfreiem Xylit aus, bis es ganz weifs ist und trocknet es rasch unter der Luftpumpe. Es bildet silberglänzende, fettig anzufühlende Blättchen, ist sehr zerfliefslich; die wässrige Lösung zersetzt sich bei Luftzutritt in essigsaures Kali. Der Analyse nach enthält das Salz:

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff . . .	33,87 —	18 —	34,14
Wasserstoff . . .	4,92 —	30 —	4,64
Sauerstoff . . .	18,21 —	7 —	17,35
Kali	43,00 —	3 —	43,87
	100,00		100,00.

Das xylitsaure Kali ist leicht löslich in Holzgeist, unlöslich aber in wasserfreiem Xylit; Weidmann und Schweizer betrachten das Salz, so wie man es durch Einwirkung von Kalihydrat auf Xylit erhält, als eine Verbindung von xylitsaurem Kali mit Xylit $= 8\,(C_4\,H_6\,O_{1\frac{1}{2}} + KO) + C_6\,H_{12}\,O_{2\frac{1}{2}}$. Die Xylitsäure, $C_4\,H_6\,O_{1\frac{1}{2}}$, wäre demnach eine Oxydationsstufe des Acetyls. Wird diese Doppelverbindung bei Zutritt der Luft mit Wasser behandelt, so scheidet sich Xylit aus und das xylitsaure Kali verwandelt sich unter Sauerstoffaufnahme in essigsaures Kali.

Digitized by Google

Einen Beweis dafür, dafs Salze, die sich aus einer ätherartigen wasserfreien Flüssigkeit abscheiden, im Moment der Abscheidung einen Theil dieser Substanz chemisch binden können, finden Weidmann und Schweizer in dem Verhalten des Kalihydrats zu wasserfreiem essigsaurem Holzäther. Bei Behandlung von letzterem mit Kalihydrat scheidet sich ein flockiges schneeweifses Salz aus, welches, wie das xylitsaure Kali, rein erhalten wird. Es ist eine Doppelverbindung von essigsaurem Kali mit essigsaurem Holzäther = $6\,(C_4\,H_6,\,O_3\,KO) + C_4\,H_6\,O_3,\,C_2\,H_8\,O$. — Neben diesem Kalisalze bildet sich nur noch Holzgeist.

Bei Einwirkung von überschüssigem Kalihydrat auf Xylit färbt sich die Masse, unter Bildung mehrerer neuer Produkte, braun und beim Vermischen mit Wasser scheidet sich ein dunkelbraunes Oel ab. Destillirt man dieses mit Wasser, so erhält man ein ätherisch riechendes Oel und ein braunes Harz als Rückstand. Ersteres nennen Weidmann und Schweizer Xylitöl, letzteres Xylitharz. Bei Anwendung von weniger Kalihydrat entsteht Xylitnaphta und mit noch weniger Kalihydrat Mesit.

Baryt, Kalk und Ammoniak verändern den Xylit nicht.

Die Einwirkung von Kalium auf Xylit ist sehr lebhaft; es entwickelt sich jedoch kein Wasserstoffgas. Als Produkte dieser Zersetzung fanden Weidmann und Schweizer ebenfalls Xylitharz, Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl, Essigsäure und eine andere nicht weiter untersuchte Säure.

Mesit. Dieser, in seinen physikalischen Eigenschaften dem Mesiten ähnliche Körper kommt auch im rohen Holzgeiste vor und geht bei der Trennung des Holzgeistes in letzteren über. Er wird davon durch Destillation mit Wasser getrennt, wo der Xylit übergeht. Der Mesit bildet sich ferner, wie eben erwähnt, bei der Einwirkung von Kali und Kalium auf Xylit. Er ist farblos, leicht flüssig, riecht äthe-

Digitized by Google

risch, siedet etwas über 70° und verhält sich gegen Wasser ähnlich wie Mesiten. Weidmann und Schweizer geben dafür folgende Zusammensetzung an, welche indessen von den gefundenen Zahlen zum Theil sehr abweicht:

	berechnet.	At.	gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	62,55	6	61,01	62,31	64,01	63,01
Wasserstoff	10,20	12	10,82	10,57	11,25	10,74
Sauerstoff	27,25	2	28,17	27,12	24,74	26,25.

Bei Einwirkung von Kalihydrat auf Mesit entsteht Essigsäure und Xylitnaphta.

Xylitnaphta. — Diese Verbindung ist im reinen Zustande farblos, leichtflüssig, dem Pfeffermünzöl ähnlich riechend, in Wasser nur wenig, in Weingeist, Holzgeist, Xylit und Aether dagegen leicht löslich. Sie siedet bei 110° und brennt mit hellleuchtender, rufsender Flamme. Die Analysen führten zu folgender Zusammensetzung:

	berechnet.	At.	Löwig.	gefunden Weidm. u. Schw.
Kohlenstoff	67,12 —	6 —	66,64 —	66,61 — 67,47
Wasserstoff	10,95 —	12 —	10,23 —	11,15 — 10,87
Sauerstoff	21,93 —	$1\frac{1}{2}$ —	23,13 —	22,24 — 21,66.

Zwei Bestimmungen gaben für das spec. Gewicht des Dampfes der Xylitnaphta die Zahlen 4,23 und 3,65. Die Rechnung verlangt 3,768, wenn man annimmt, dafs sich die Bestandtheile zweimal verdichtet haben.

Bei Behandlung von Xylitnaphta mit überschüssigem Kalihydrat oder Kalium entstehen, als Hauptprodukte, Xylitöl und Xylitharz, nebst etwas Essigsäure.

Xylitharz. — Dieses Harz bildet im reinen Zustande eine rothbraune, in der Kälte spröde Masse, die noch unter 100° schmilzt und sich in höherer Temperatur zersetzt. Es

Digitized by Google

ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, hingegen leichtlöslich in Weingeist, Holzgeist, Xylit und Aether. In Kalilauge ist es unlöslich, mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd giebt es keinen Niederschlag. Es besteht, der Analyse nach, aus:

	berechnet.	At.	gefunden	
Kohlenstoff . .	79,22 —	24 —	80,00 —	78,25
Wasserstoff . .	9,52 —	36 —	9,86 —	9,53
Sauerstoff . .	11,26 —	3 —	10,14 —	11,62.

Xylitöl. — Um dieses Oel rein zu erhalten, mufs man sehr viel Kalihydrat auf Xylit einwirken lassen. Es ist farblos, gewöhnlich aber gelb, leichter als Wasser, darin fast unlöslich, leichtlöslich in Weingeist, Holzgeist, Xylit und Aether. Es schmeckt bitter, brennend, riecht eigenthümlich und siedet weit über 200°, wo es ohne Zersetzung destillirt. Es brennt mit helleuchtender, stark rufsender Flamme. Seine Zusammensetzung ist:

	berechnet.	At.	gefunden.			Löwig.
Kohlenstoff .	81,22	12	80,46	79,62	89,87	81,37
Wasserstoff .	9,94	18	10,81	10,72	10,34	9,84
Sauerstoff . .	8,84	1	8,73	9,66	9,79	8,79.

Bei Zersetzung von Xylitöl mit Kalihydrat entsteht ein Harz und Essigsäure; von Kalium wird es nur langsam in dieselben Produkte zerlegt, ohne dafs sich ein Gas entwickelt. Das gebildete Harz ist von dem Xylitharz verschieden und besitzt folgende Zusammensetzung:

	berechnet.	At.	gefunden.
Kohlenstoff . . .	83,04 —	48 —	82,82
Wasserstoff . . .	10,17 —	72 —	10,21
Sauerstoff . . .	6,79 —	3 —	6,79.

Es ist nicht so leicht schmelzbar als das Xylitharz.

Digitized by Google

Eine spätere Abhandlung*) der Verfasser handelt von dem Verhalten von Kalium gegen essigsauren Holzäther und Mesiten, so wie von der Einwirkung der Schwefelsäure auf alle oben erwähnten Verbindungen.

Gegen *essigsaures Methyloxyd* verhält sich das Kalium analog wie gegen essigsaures Aethyloxyd; es entzieht der Essigsäure Sauerstoff, wodurch Kali und eine niedrigere Oxydationsstufe des Acetyls entsteht, welche sich verbinden. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf essigsauren Holzäther bei gewöhnlicher Temperatur, entsteht blofs Holzätherschwefelsäure und freie Essigsäure. Destillirt man das Gemenge, so erhält man Essigsäure und schweflige Säure und als Rückstand eine schwarze kohlige Masse.

Mesiten. — Diese Verbindung, die man in gröfster Menge bei Anwendung von wasserhaltigem Xylit oder etwas wasserhaltiger Schwefelsäure erhält, entsteht, der früheren Angabe entgegen, gleichzeitig mit schwefliger Säure. Gegen Kali verhält es sich ähnlich wie Xylit; es bildet sich Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl, Xylitharz und Xylitsäure. Mit Kalium entstehen dieselben Produkte, mit Ausnahme des Xylitöls und des Xylitharzes. Mengt man Mesiten bei gewöhnl. Temperatur mit Schwefelsäurehydrat, so erhält man nach einiger Zeit eine braune Flüssigkeit, in welcher man durch Vermischen mit Wasser und Destillation unzersetztes Mesiten, Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz, neben Holzätherschwefelsäure und Essigsäure nachweisen kann.

Xylit wird von Schwefelsäurehydrat auf ähnliche Art wie durch Kali zersetzt; es bildet sich Holzätherschwefelsäure, während Xylitsäure abgeschieden wird, welche im Momente, wo sie frei wird, noch unzersetzten Xylit zu Mesit und diesen wieder zu Xylitnaphta reducirt und sich so

*) Poggend. Annal. Bd. L. S. 265.

Digitized by Google

in Essigsäure verwandelt. Aus der Xylitnaphta entstehen ferner Xylitöl und braunes Xylitharz, welches letztere in ein gelbes, in seinen Eigenschaften von dem braunen verschiedenes aber damit isomeres Harz übergeht. *Mesit* verhält sich gegen Schwefelsäure dem Xylit analog. *Xylitöl* erzeugt mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur braunes Xylitharz, welches auch schon beim längeren Aussetzen an die Luft bei 50 — 80° entsteht. Destillirt man Xylitöl mit Schwefelsäure, so erhält man, neben schwefliger Säure, Methol und Essigsäure und als Rückstand eine schwarze Masse.

Beim längeren Stehen von braunem oder gelbem Xylitharz mit Schwefelsäure schied sich aus der Flüssigkeit, nach dem Vermischen mit Wasser, ein braunes Harz aus, welches an 70procentigen Alkohol unverändertes Xylitharz abgab, während ein braunes, in wasserfreiem Alkohol sehr schwer lösliches, bei 100° noch nicht schmelzbares Pulver zurückblieb. Es ist ein eigenthümliches Harz, welches sich in Aether und Xylit löst, von Kalilauge aber nicht angegriffen wird. Der Analyse nach besteht es aus:

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	83,27	— 48	— 84,00
Wasserstoff	9,38	— 64	— 9,14
Sauerstoff	7,35	— 3	— 6,86.

Das neugebildete Harz enthält hiernach 8 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff weniger als das Xylitharz $C_{48} H_{72} O_6$.

Methol.

Das Methol entsteht bei der Destillation von Xylit mit Schwefelsäure; reiner Holzgeist liefert es nicht. Es ist nicht, wie die Verfasser früher angaben, ein Oxyd eines Kohlenwasserstoffs, sondern ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{12} H_{18}$. Die Analyse gab:

Digitized by Google

	gefunden. I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . .	89,13	—	88,00	—	4	—	89,09
Wasserstoff . .	10,87	—	11,28	—	6	—	10,91
	100,00	—	99,28				100,00.

Es mischt sich nicht mit Schwefelsäure; bei längerem Stehenlassen und Umschütteln verschwindet es endlich gänzlich; mischt man dann das Ganze mit Wasser, so erhält man drei Schichten, wovon die oberen Schichten, neben unzersetztem Methol, ein schwarzes Harz enthielten, das nach der Destillation zurückbleibt. Es ist in Weingeist und Holzgeist unlöslich, in Aether und Xylit löslich, schwerer wie Wasser und leicht schmelzbar. Von Kalilauge wird es nicht verändert. Dieses Metholharz hat folgende Zusammensetzung:

	gefunden. I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff . .	86,00	—	86,68	—	24	—	85,96
Wasserstoff . .	9,57	—	9,70	—	32	—	9,35
Sauerstoff . . .	4,43	—	3,62	—	1	—	4,69.

An der Luft entsteht dieses Harz aus dem Methol nicht.

Die saure, von dem Oel und Harz getrennte Flüssigkeit lieferte nach dem Sättigen mit Kalk, Filtriren, Abdampfen und Behandlung des Rückstandes mit Weingeist, ein weifses, krystallinisches Kalksalz, welches sich in Wasser leicht löste und beim Kochen nicht zersetzte. In höherer Temperatur entwickelte sich daraus ein ölartiger Körper, nachher schwärzte sich die Masse, unter Freiwerden von schwefliger Säure. Mit Schwefelsäure färbte es sich purpurroth. Das bei 90° getrocknete Salz besteht aus:

Digitized by Google

	gefunden,	At.	berechnet,
Kohlenstoff	38,45 —	12 —	38,44
Wasserstoff	4,90 —	18 —	4,70
Schwefelsäure	41,52 —	2 —	41,96
Kalk	16,02 —	1 —	14,90
	100,89		100,00.

Dieses Kalksalz liefse sich hiernach betrachten als CaO, $SO_3 + C_{12} H_{18} SO_3$ oder als $CaO + C_{12} H_{16} S_2 O_5 + H_2 O$; erstere Formel halten Weidmann u. Schweizer für die wahrscheinlichere. Die Säure, welche sie *Metholschwefelsäure* nennen, hätte dann im freien Zustande die Formel $C_{12} H_{18} SO_3 + H_2 O$, SO_3.

Die Untersuchung der Körper, welche die Herren Weidmann und Schweizer in dem Obigen beschrieben haben, gehört ohnstreitig zu den schwierigsten; sie ist in mehreren Abhandlungen erschienen, die sich namentlich durch unerklärte Widersprüche in den erhaltenen Resultaten auszeichnen; man kann ihnen nur bedingtes Vertrauen schenken.

Zersetzung des Acetons durch Kalihydrat und Kalium.

Löwig und Weidmann *) haben das Verhalten des Acetons gegen Kalihydrat und Kalium und die daraus hervorgehenden Zersetzungsprodukte untersucht. Die Resultate, zu welchen sie gelangten, sind folgende:

Einwirkung des Kalihydrat's auf Aceton. Bringt man feingeriebenes Kalihydrat mit wasserfreiem Aceton (2 Th.

*) Poggend. Annal. Bd. L. S. 299.

Digitized by Google

des ersteren auf 1 Th. des letzteren) nach und nach und unter Abkühlung des Apparates zusammen, und mischt die Masse nach 6—8 Tagen mit Wasser, so sammelt sich auf der wässrigen alkalischen Lösung eine braune ölige Flüssigkeit.

Diese ölige, durch Waschen mit Wasser von unzersetztem Aceton befreite Flüssigkeit hinterläfst, bei wiederholter Destillation mit Wasser, als Rückstand einen harzigen Körper. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium siedet das Oel constant über 200° und besitzt nachstehende Zusammensetzung, welche mit der des Xylitöles, das man durch Einwirkung von Kalihydrat auf Xylit erhält, zusammenfällt:

	berechnet.	At.	gefunden. I.	gefunden. II.
Kohlenstoff . .	81,22	12	80,28	81,32
Wasserstoff . .	9,94	18	10,38	10,19
Sauerstoff . .	8,84	1	9,34	8,47.

Auch die übrigen Eigenschaften desselben kommen mit denen des Xylitöles überein, so dafs ihre Identität erwiesen ist.

Das bei der Destillation des rohen Oeles erhaltene Harz ist, nach der Auflösung in Weingeist, Verdunsten und Trocknen, rothbraun, wird zwischen 15—20° weich und zähe, bei niedriger Temperatur spröde und unlöslich in Kalilösung. Diesen Eigenschaften, so wie seiner Zusammensetzung nach, ist es Xylitharz. Es besteht nämlich aus:

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	79,48	8	79,22
Wasserstoff	9,65	12	9,52
Sauerstoff	10,87	1	11,26.

Die obige Flüssigkeit war also ein Gemenge von unzersetztem Aceton, Xylitöl und Xylitharz; Produkte, die auch durch Einwirkung des Kalihydrats auf Xylit, Mesit und Xylitnaphta erhalten werden.

Die wässrige Lösung, von welcher das Oel getrennt war,

Digitized by Google

war stark alkalisch und gelb. Nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure, wodurch sich Spuren eines braunen Harzes ausschieden, wurde sie auf dem Wasserbade destillirt. Es gieng, unter 100°, eine sich wie Aceton verhaltende, stark riechende Flüssigkeit über, die so lange über Chlorcalcium destillirt wurde, bis bei 100° nichts mehr überging. Das Destillat war Aceton. Durch Auflösung des Chlorcalciums, von dem das Aceton abdestillirt war, in wenig Wasser und Destillation wurde wieder eine geistige Flüssigkeit erhalten, die sich gegen Chlorcalcium u. s. w. wie Holzgeist verhielt. Ihre Analyse gab:

Kohlenstoff	42,56
Wasserstoff	12,86
Sauerstoff	44,58.

Obgleich die Analyse nicht ganz mit der Zusammensetzung des Holzgeistes übereinstimmt, so glauben Löwig und Weidmann dennoch, dafs die untersuchte Flüssigkeit gröfstentheils aus Holzgeist bestand, dem etwas Aceton beigemischt war.

Nachdem das Aceton und der Holzgeist von der mit Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit auf dem Wasserbade abdestillirt war, wurde die Destillation über freiem Feuer fortgesetzt, wo ein etwas Essigsäure enthaltendes Wasser überging.

Hiernach sind die durch Einwirkung des Kalihydrats auf Aceton entstehenden Produkte also:

Holzgeist, *Essigsäure*, *Xylitöl und Xylitharz* *).

Die *Einwirkung des Kaliums auf Aceton* ist sehr lebhaft. Wird viel Kalium auf einmal zugesetzt, so findet jedesmal Entzündung statt und kurz vorher wird eine rasche

*) Wenn andere Chemiker darthun (Annal. de Pharm. B. I. p. 226.) dafs Aceton durch Kalihydrat nicht die geringste Aenderung erfährt, im Fall es völlig rein ist, wenn Zeise zur Darstellung des Acetons sich neben der höheren Temperatur einer starken alkalischen Basis, des

Digitized by Google

Gasentwickelung beobachtet. Dabei wird Kohle ausgeschieden, überhaupt eine gänzliche Zerstörung bewirkt. Bringt man hingegen stets nur wenig Kalium zum Aceton, wartet man stets den Zeitpunkt ab, wo das früher zugesetzte verschwunden, und hält man den Apparat kalt, so geräth die Flüssigkeit nur in langsames Kochen und es entwickelt sich keine Blase eines permanenten Gases.

Die so erhaltene Flüssigkeit liefert beim Vermischen mit Wasser zwei Schichten, eine ölige und eine wässerige. Die erstere bestand, wie die durch Einwirkung von Kalihydrat auf Aceton erhaltene, den Analysen zufolge aus Xylitöl und Xylitharz; die rothe, alkalische, wässerige Lösung lieferte bei der Destillation anfangs ein geistiges, später ein schwach saures Destillat. Letzteres enthielt etwas Essigsäure, ersteres Aceton, und, was indessen nicht nachgewiesen ist, Holzgeist.

Löwig und Weidmann nehmen hiernach an, dafs mittelst Kalium dieselben Zersetzungsprodukte aus Aceton entstehen, wie mittelst Kalihydrat.

Kalks bedient, so weifs man in der That nicht, was man von obiger Arbeit denken soll. Wahrlich, Untersuchungen, die ihr gleichen, sie sind eiternde Geschwüre in der Wissenschaft, die ihr pestartiges Gift auf alles verpflanzen, was sie umgiebt; sie ist angestellt von dem Chemiker, welcher das krystallisirte Hydrat der Salzsäure beschrieben, welcher weinsaures Ammoniak durch die Hitze in Essigsäure ohne Rückstand von Kohle zerfallen läfst, welcher aus Oxaläther, Kohlenoxyd und Krokonsäure construirt hat, der die Weinsäure in Traubensäure verwandelt, welcher bewiesen hat, dafs oxalsaures Methyloxyd kein Methyloxyd enthält. Wahrlich, so oft sein Name allein an der Spitze einer Untersuchung steht, so kann man darauf gefafst seyn, eine oder mehrere in die Augen fallende Entdeckungen zu finden, die sich später als factische Unrichtigkeiten herausstellen; ob dieſs unabsichtlich oder absichtlich geschieht, um Aufsehen zu erregen, wer kann dieſs ermitteln? Ich behalte mir vor, bei einer neuen Gelegenheit ein Verzeichniſs davon zu entwerfen. J. L.

Digitized by Google

Einwirkung von Chlorätherin auf Schwefelkalium.

Eine weingeistige Lösung von reinem Einfach-Schwefelkalium bildet, nach den Untersuchungen von Löwig und Weidmann *), bei abgehaltener Luft mit Chlorätherin zusammengebracht, keinen Niederschlag, sondern es tritt nur hellrothe Färbung der Flüssigkeit ein. Bei längerem Stehen an der Luft bildet sich aber ein gewöhnlich blendend weifser Niederschlag, der sich dem von Löwig und Weidmann früher beschriebenen Vierfach-Schwefelätherin ähnlich verhält. Bei der Analyse des zu zwei verschiedenen Malen bereiteten Körpers wurden folgende Resultate erhalten, die indessen bedeutend unter sich abweichen:

		gefunden.				
			I. Port.		II. Port.	
	berechnet.	I.	II.	I.	II.	
2 At. Kohlenstoff	152,87	40,33	36,37	35,99	39,89	38,61
4 „ Wasserstoff	24,96	6,58	5,83	6,32	6,54	6,66
1 „ Schwefel	201,16	53,09	58,16	58,16	53,04	53,04
	378,99	100,00	100,36	100,47	99,47	98,31.

Löwig und Weidmann schliefsen hieraus, dafs wenn eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium unter Luftzutritt auf Chlorätherin wirkt, eine Substanz von der Zusammensetzung $C_2 H_4 S$ gebildet wird, die aber oft mit kleinen Mengen von anderen Substanzen (Schwefel und $C_2 H_4 S_2$) gemengt seyn kann.

Dreifach Schwefelkalium und Chlorätherin gaben, bei abgehaltener Luft, einen gelblichen Niederschlag, der sich nach und nach zu einer dem geronnenen Eiweifse ähnlichen Masse vereinigt. Der gewaschene Niederschlag wird beim Trocknen dunkler gelb, weich, kautschukartig, verbreitet

*) Poggend. Annal. Bd. XLIX. S. 123.

Digitized by Google

beim Erwärmen einen stechenden Geruch und schmilzt über 100° unter theilweiser Zersetzung.

Nach der Analyse enthält diese Verbindung:

			gefunden.		
		berechnet.	I.	II.	III.
2 At. Kohlenstoff	152,87	12,90	12,57	12,04	12,21
4 „ Wasserstoff	24,96	2,11	2,21	2,53	2,28
5 „ Schwefel	1005,82	84,99	85,41	85,41	85,41
	1183,65	100,00	100,19	99,98	99,90.

Hiernach scheinen sich 2 At. dreifach Schwefelkalium bei der Einwirkung des Chloräthers in einfach und fünffach Schwefelkalium zu zerlegen.

Fünffach Schwefelkalium liefert, bei abgehaltener Luft, mit Chlorätherin dieselbe Verbindung; die darüber stehende Flüssigkeit wird aber nicht roth, sondern farblos, wenn das fünffach Schwefelkalium nicht im Ueberschufs vorhanden war.

Von Salpetersäure wird das fünffach Schwefeläther zersetzt; die Auflösung enthält Schwefelsäure und Sulfätherinschwefelsäure, welche letztere auch durch Oxydation von zweifach Schwefeläther mit Salpetersäure entsteht. Von Kalilauge wird das fünffach Schwefeläther nicht angegriffen.

In trockenem Chlorgas schmilzt doppelt Schwefeläther bei längerer Einwirkung zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, welche zuletzt schwarz und dick wird; zugleich bildet sich Salzsäure und Chlorschwefel, welcher abdestillirt werden kann. Chlorwasser bewirkt nur sehr langsam eine vollständige Auflösung. Letztere enthält, nach dem Verdampfen der Salzsäure und Sättigen mit kohlensaurem Baryt, ein leichtlösliches Barytsalz, das nicht weiter untersucht wurde.

Wird eine weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium bei abgehaltener Luft mit Chlorätherin zusammengebracht, so scheidet sich viel Chlorkalium in Krystallen ab; die Flüssigkeit bleibt farblos und nimmt einen

Digitized by Google

unangenehmen Geruch an. Bei der Destillation derselben entweicht etwas Schwefelwasserstoff und es destillirt eine weingeistige Flüssigkeit, die eine sehr flüchtige Schwefelverbindung aufgelöst enthält. Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch etwas essigsaures Bleioxyd, riecht sie sehr unangenehm, dem Schwefelwasserstoff ähnlich. Sie wird, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Eisenoxydsalze grün, durch Kupfersalze blau, Bleioxydsalze schwefelgelb, Silbersalze gelb, Sublimat weifs, Chlorgold und Chlorplatin gelb gefällt.

Die Bleiverbindung hat folgende Zusammensetzung:

			berechnet.		gefunden.
2 At. Kohlenstoff	152,87	—	8,16	—	8,71
4 „ Wasserstoff	24,96	—	1,33	—	1,71
2 „ Schwefel	402,33	—	21,46	—	21,60
2 „ Blei	1294,50	—	69,04	—	68,05
	1874,66	—	100,00	—	100,07.

Die rationelle Formel wäre also $PbS + (C_2 H_4) S$, und die flüchtige Verbindung, woraus dieſs Schwefelsalz entstand, hätte die Formel $C_2 H_4 S + S H_2$, sie wäre Schwefelwasserstoff-Schwefeläther in.

Nachdem diese flüchtige Verbindung, der Weingeist und das nicht zersetzte Chloräther in abdestillirt sind, setzt sich im Rückstande eine ölige Flüssigkeit ab, die beim Erkalten fest wird. Löwig und Weidmann halten sie für den schon früher bei der Darstellung von zweifach Schwefeläther in *) beschriebenen Körper $C_4 H_{10} S_4$, dessen Formel nun, nach diesen neueren Untersuchungen, durch $C_2 H_4 S_2 + C_2 H_4 S + H_2 S$ auszudrücken wäre.

*) Poggend. Annal. Bd. XLVI.. S. 91.

Digitized by Google

c) Indifferente Stoffe.

Ueber die Farbstoffe.

In einem Schreiben an Dumas *) theilt Kane die vorläufigen Resultate einer umfassenden Untersuchung der *Farbstoffe* mit. Das Wesentlichste davon ist Folgendes:

Kane sagt, er habe sich überzeugt, dafs bei der bleichenden Einwirkung des Chlors auf die Farbstoffe, ebenso wie bei den anderen organischen Verbindungen, eine Wasserstoffabscheidung und die Bildung einer neuen chlorhaltigen Substanz, folglich eigentliche Substitution stattfinde. Es folge daraus, dafs die Theorie des Bleichens, nach welcher das Chlor das Wasser zersetzen und den Sauerstoff frei machen solle, unrichtig sey; wenn das trockene Chlor nur schwach einwirkt, so liegt dieses in seinem Gaszustand.

Das *Erythrin* von Heeren konnte Kane nicht darstellen, wohl aber das *Pseudo-Erythrin*, welches sich nicht mit Basen verbindet, sich aber in zwei Substanzen zersetzt; in *Saccharoid*, dessen Identität mit Orcin nicht nachgewiesen werden konnte, und in *Erythrinbitter*. Durch Zutritt von Sauerstoff und Ammoniak entsteht daraus Orcein.

Der Zustand des Stickstoffes in dem Orcein ist von theoretischer Wichtigkeit; Kane glaubt, dafs er als Amid darin vorhanden sey und dafs die Verbindungen des Orceins mit Basen den zusammengesetzten metallischen Amidüren und Amididen analog seyen.

Das Orcein wird durch Chlor nämlich nicht entfärbt, der Sticktoff als Salmiak daraus abgeschieden und es bildet sich eine violette, in Wasser unlösliche Substanz, das *Chlororcein*. Das Orcein läfst sich indessen entfärben, wenn man ein Stück Zink mit ein wenig Säure in eine Auflösung von

*) Compt. rend. T. IX. p. 656.

Digitized by Google

Orcein bringt, wo es durch den frei werdenden Wasserstoff entfärbt wird; es entsteht dabei ein, weifse Lacke gebender Stoff, das *Leucorcein*.

Schwefelwasserstoff liefert mit Orcein eine farblose, nicht im festen Zustande darstellbare Verbindung; dasselbe ist mit dem purpurfarbigen Produkte mit Ammoniak der Fall.

Wenn das Orcein den Umständen ausgesetzt wird, welche die Umwandlung des rohen Mooses in gefärbte Orseille bedingen und dasselbe zersetzen, so wird aller Stickstoff mit Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff ausgeschieden, welche zusammen ein Ammoniaksalz bilden; es erzeugt sich dabei ein neuer Körper, die *Erythroleinsäure*. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur schmierig, halbflüssig, enthält keinen Stickstoff; ihre ätherische Auflösung ist schön weinroth, Ammoniak macht sie purpurfarben. Sie findet sich in der Orseille und dem Lacmus des Handels.

Der verkäufliche Lacmus enthält zwei Substanzen: die eine ist löslich in Wasser und Alkohol, die andere darin unlöslich. Der lösliche Antheil ist eine Säure, die *Litmussäure;* sie ist an Ammoniak und Kali gebunden. Der unlösliche Antheil besteht aus einer kleinen Quantität Litmussäure, aber zur Hälfte aus einer anderen, der *Litmylinsäure* und aufserdem aus Erythroleinsäure, an Kalk gebunden und gemengt mit Thonerde, Gyps und anderen fremden Substanzen. Die Litmylinsäure enthält Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse wie die Erythroleinsäure, aber mehr Sauerstoff. In der Litmussäure ist die Hälfte des Wasserstoffs der Litmylinsäure durch Sauerstoff ersetzt.

Diese Säuren des Lacmus, welche im natürlichen Zustande roth sind, werden durch Alkalien blau, bilden blaue oder purpurfarbene Metallsalze, sind aber im freien Zustande wenig beständig. Die blauen Verbindungen des Am-

Digitized by Google

moniaks verlieren letzteres schon bei 100°. Kane glaubt, dafs das Metalloxyd in diesen Verbindungen Constitutionswasser, aber nicht basisches Wasser ersetze, weshalb man sie auch durch sehr schwache Verwandtschaften zerlegen kann. Wenn man nämlich litmussaures Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bleibt die Litmussäure mit dem Schwefelblei verbunden und kann nur durch ein auflösliches basisches Oxyd, zu dem sie gröfsere Verwandtschaft hat, abgeschieden werden.

Durch Einwirkung des Chlors auf diese Säuren entstehen das *Chlorlitmin* und *Chlorlitmylin*, die eine gelblichbraune Farbe besitzen. Durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungsmoment bilden sich *Leucolitmin* und *Leucolitmylin*.

Das Verfahren von Desfosses, Lacmus mittelst Eisenoxydul zu entfärben, ist zweckmäfsig, und zwar beruht diese Entfärbung nicht auf einer Sauerstoffentziehung, sondern auf einer Wasserstoffaufnahme.

Erhitzt man litmussauren oder litmylinsauren Kalk oder die Säuren selbst mit Kalk oder Gyps, so entsteht ein sehr merkwürdiger Körper, das *Atmerythrin*, welches flüchtig ist und dessen schön rother Dampf sich in kleinen glänzenden, leicht schmelzbaren, röthlich-grünen Blättchen condensirt. Er ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Erhitzt man die Säuren für sich, so erhält man keine Spur Atmerythrin.

Die Trennung der drei Säuren des Lacmus beruht auf nachstehendem Verhalten gegen Lösungsmittel: die Litmussäure ist löslich in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. Die Litmylinsäure ist leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Aether löslich; die Erythroleinsäure ist fast unlöslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether.

Digitized by Google

Zusammensetzung der Milch des Kuhbaumes.

Die Milch des Kuhbaumes, *Palo de Vaca* oder *Palo de Leche*, welche nur selten nach Europa kommt, ist neuerdings von Marchand*) einer chemischen Untersuchung unterworfen worden.

Schon im Jahr 1823 sind von Boussingault und Mariano de Rivero**), welche dieselbe aus den Bäumen der Berge bei Periquito sammelten, das nordwestlich von Maracay, im Osten von Caraccas liegt, Versuche damit angestellt worden, aus welchen die genannten Chemiker schlossen, dafs diese merkwürdige Flüssigkeit 1) Wachs, 2) Faserstoff, 3) ein wenig Zucker, 4) ein Magnesiasalz, 5) Wasser enthalte. Durch Einäscherung fanden sie Kieselerde, Kalk, phosphorsauren Kalk und Magnesia.

Die von Marchand untersuchte, ihrer Menge nach nur ohngefähr 10 Grm. betragende Milch, war ebenfalls aus Caraccas; sie besafs nicht mehr das Ansehen einer homogenen Flüssigkeit, sondern war klumpig und zusammengeballt, ähnlich dem in wenig Wasser vertheilten weifsen Käse. Bei Luftzutritt ging sie sogleich, unter heftiger Kohlensäure-Entwickelung, in Gährung über, woraus folgt, dafs darin, wie Boussingault und M. de Rivero angeben, Zucker und zwar wahrscheinlich Rohrzucker enthalten ist. Die Flüssigkeit reagirte, in Folge ihres Kohlensäuregehaltes, deutlich sauer; bei Verdünnung mit Alkohol verschwand diese saure Reaction nach und nach völlig.

Läfst man kleine Quantitäten davon an der Luft liegen, so trocknen sie bald zu einer braunen Masse zusammen,

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXI. S. 43.

**) Ann. de Chim. et de Phys. T. XXIII. p. 219.

Digitized by Google

welche nach der Einäscherung einen Rückstand hinterläfst, der Phosphorsäure, Magnesia, Kalk, Kieselerde aber kein Natron enthält.

Die ganze übrige Masse wurde mit kaltem Alkohol erschöpft und der Rückstand auf dem Filtrum bei 60° getrocknet.

Der alkoholische Auszug trocknete an der Luft zu einem durchsichtigen Firnifs ein, welcher an einzelnen Stellen dunkler gefärbt war und stark nach *Buttersäure* roch. Kochendes Wasser zog diese fremde Substanz, die auch in ihrem übrigen Verhalten der Buttersäure sehr ähnlich war, aus. Sie ist meist an Magnesia gebunden und stickstofffrei.

Der durch die Behandlung mit kochendem Wasser undurchsichtig gewordene firnifsartige Rückstand, war atlasglänzend, dem gebleichten Schellack ähnlich. Das Harz schmilzt bei 100° und zersetzt sich noch nicht bei 150°.

Die Analyse des bei 108° getrockneten Harzes gab 79,84 pCt. Kohlenstoff und 10,82 pCt. Wasserstoff, was am wahrscheinlichsten der Formel des Alphaharzes des Copaivabalsams, C_{10} H_{16} O entspricht, die 79,27 pCt. Kohlenstoff und 10,35 pCt. Wasserstoff erfordert.

Aus der mit kaltem Alkohol erschöpften Substanz zog verdünnter siedender Weingeist eine zweite harzartige Substanz aus, die zu krystallinischen Rinden eintrocknete, erst bei 108° schmolz und dem äufsern Ansehen nach dem Euphorbiumharze ähnlich war.

Die Analyse führte zu folgender Zusammensetzung:

		berechnet.		gefunden.	
				I.	II.
20 At.	Kohlenstoff . .	1528,70	83,62	83,52	83,74
32 „	Wasserstoff . .	199,67	10,91	10,96	10,93
1 „	Sauerstoff. . .	100,00	5,47		
		1828,37	10,000.		

Digitized by Google

Die zurückbleibende Masse bestand nun aus den von Boussingault und M. de Rivero als Wachs und thierische Substanz bezeichneten Materien. Sie wurde mit absolutem kochendem Weingeist erschöpft, bis nur noch eine röthliche, faserstoffähnliche Masse zurückblieb. Der Alkohol wurde im Wasserbad abdestillirt und der Rückstand der Selbstverdunstung überlassen. Es schossen sehr bald körnige, sehr weifse kleine Krystalle an, die indessen in keiner Hinsicht Aehnlichkeit mit einem Wachse besafsen, dagegen sich eher wie ein Harz verhielten. Durch Reiben wurden sie elektrisch, schmolzen erst über 110° und wurden durch ätzende Alkalien nicht verseift. Die Analyse ergab dafür folgende Zusammensetzung:

		berechnet.	gefunden.	
			I.	II.
50 At.	Kohlenstoff . .	3821,75	86,21	86,27 86,19
82 „	Wasserstoff .	511,66	11,54	11,60 11,61
1 „	Sauerstoff . .	100,00	2,25	
		4433,41	100,00.	

Der röthliche Rückstand war endlich die Substanz, welche gewissermafsen den interessantesten Stoff der Milch ausmachte, da er, nach der Angabe der erwähnten Gelehrten, mehr der animalischen als der vegetabilischen Welt angehören sollte. Sie wurde wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, wobei sie nicht schmolz, sondern nur erweichte. Das wässrige Extract wurde eingedampft; es enthielt Salze, die meistens aus Magnesia und Kali bestanden, welche an Phosphorsäure, nicht an Schwefelsäure und Salzsäure gebunden waren. Aufserdem fand sich etwas Essigsäure und die oben als Buttersäure bezeichnete Säure darin.

Beim Trocknen wurde die Substanz dunkel, war unlöslich in Alkohol, in Schwefel- und Salzsäure, erweichte in

Digitized by Google

Aether, quoll darin auf und verhielt sich überhaupt genau wie Kautschuk. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu folgender Zusammensetzung, die indessen Marchand nicht für die des unveränderten Kautschuks hält:

		berechnet.	gefunden.
40 At.	Kohlenstoff . . .	3057,40 — 81,11	— 81,10
66 „	Wasserstoff . . .	411,82 — 10,92	— 11,02
3 „	Sauerstoff . . .	300,00 — 7,97	
		3769,22 — 100,00.	

Von Faserstoff oder einer diesem ähnlichen Materie konnte in der ganzen Milch keine Spur nachgewiesen werden.

Hiernach enthielte also die Milch des Kuhbaumes:

1) Wasser,

2) gährungsfähigen Zucker,

3) Kalkerde, Magnesia, gebunden an Phosphorsäure, Essigsäure (Spuren) und Buttersäure (?),

4) Harz, $C_{10}\ H_{16}\ O = 2(C_5\ H_8) + O$,

5) Harz, $C_{20}\ H_{32}\ O = 4\ (C_5\ H_8) + O$, was dieselbe Zusammensetzung ist, wie die des Campheröls, nach Martius. In dem Wachse von *Ceroxylon andicola* fand Boussingault ein Harz, dem er ebenfalls die Formel $C_{20}\ H_{32}\ O$ zuschreibt. Vielleicht gehört Mulders Antiarharz*) ebenfalls hierher.

6) Harz, $C_{50}\ H_{82}\ O = 10(C_5\ H_8) + H_2\ O$. Diese Zusammensetzung weicht so sehr von denen ab, welche die Wachsarten besitzen, dafs man diesen Stoff durchaus nicht dahin rechnen darf.

7) Kautschukähnlicher Stoff, $C_{20}\ H_{66}\ O_3 = 8(C_5\ H_8)$

*) Annalen Bd. XXVIII. S. 308.

Digitized by Google

$+ H_2 O + O_2$. Diese Materie besitzt, bis auf ihren Sauerstoffgehalt, die gröfste Aehnlichkeit mit Kautschuk, welches bekanntlich, nach Faraday's Analyse, sauerstofffrei ist.

Amygdalingehalt der Pfirsichkerne und Kirschkerne.

Nach Versuchen von Geiseler*) enthalten die Kerne der Pfirsiche (*Amygdalus Persica*), die im Handel theils unter dem Namen „*Amygdalae amarae barbarae*", theils als „*Nuclei Persicorum*" vorkommen und hin und wieder wohl den bittern Mandeln substituirt sind, ohngefähr eben so viel Amygdalin, als die bittern Mandeln (Geiseler erhielt 8 pCt.), und sind also eben so gut wie die letzteren zur Darstellung des Amygdalins zu verwenden.

In den *Kirschkernen* konnte, obschon sie mit Wasser ein blausäurehaltiges Destillat gaben, kein krystallisirbares Amygdalin nachgewiesen werden.

Cubebin-Darstellung.

Steer**) zieht, zur Darstellung von reinem Cubebin, die von ihrem ätherischen Oele befreiten Cubeben völlig mit Alkohol aus und läfst das nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückbleibende Harz stehen, bis es nach mehreren Tagen zu einer krystallinischen Masse gesteht. Diese

*) Buchn. Repert. Bd. XIX. S. 289.
**) Buchn. Repert. Bd. XX. S. 119.

Digitized by Google

wird auf ein Seihetuch gebracht, wo das Weichharz gröfstentheils abtropft; das zurückbleibende harzige Cubebin löst man in dem drei- bis vierfachen Gewicht kochenden Alkohols von 0,90 spec. Gewicht, gieſst die noch heifse Auflösung von dem niederfallenden Harz ab und läfst es erkalten, wo das Cubebin krystallisirt. Durch nochmalige Auflösung in starkem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle unter Zusatz von etwas Wasser, erhält man es in blendend weissen, langen Nadeln krystallisirt.

Geraniin, eigenthümlicher Bitterstoff der Geraniaceen.

Apotheker Müller*) in Medebach untersuchte die von Landleuten häufig gegen Dysenterien, Blutflüsse u. s. w. angewendeten Wurzeln mehrerer Storchschnabelarten auf ihre Bestandtheile und fand darin, neben viel Gerbestoff, einen eigenthümlichen Bitterstoff, das *Geraniin*, der indessen nicht charakterisirt genug ist, um diesen Namen zu verdienen.

Man erhält den Bitterstoff durch Ausziehen der Wurzel mit Alkohol und Zusatz von Kalkhydrat zu der von der Hälfte des Weingeistes befreiten Tinctur, so lange in dem Filtrat noch Gerbstoff angezeigt wird. Nach dem Verdampfen der vom Kalkniederschlage abfiltrirten, hellgelben, sehr bittern Flüssigkeit, bleibt eine honiggelbe, durchscheinende, sehr bittere, hyproscopische Masse zurück. Sie ist löslich in Wasser und Weingeist, nicht aber in Aether und absolutem Alkohol.

*) Archiv der Pharm. Bd. XXII. S. 29.

Digitized by Google

Bereitung des Santonins.

Guillemette*) giebt zur Bereitung des Santonins, da ihm die Methoden von Köhler und Merck zu kostbar zu seyn scheinen, folgende Vorschrift:

Man zertheilt 2000 Grm. zu einem halbfeinen Pulver zerriebenen aleppischen Wurmsamen in so viel kaltem Wasser, dafs ein weicher Teig entsteht und prefst nach achtzehnstündiger Maceration aus. Der gepulverte Kuchen wird von Neuem 18 Stunden lang macerirt und wieder gepreſst. Das getrocknete und gepulverte Mark wird hierauf mit Alkohol von 89° erschöpft.

Die filtrirten, im Wasserbade bis auf ohngefähr 350 Grm. abdestillirten Tincturen lassen, in einer Schale sich selbst überlassen, alles Santonin, welches sie enthalten, herauskrystallisiren. Ein Theil hängt an der Schale an, ein anderer ist mit Harz, flüchtigem Oel und Chlorophyll gemengt. Man trennt es davon durch Decantiren, prefst die Krystalle zwischen Leinen und reinigt sie durch wiederholtes Auflösen in kochendem Alkohol und Behandeln mit Kohle.

Ein Kilogr. Samen lieferte nahezu 4 Drachm. Santonin.

Aetherisches Lorbeeröl.

Brandes**) hat das ätherische Oel der Lorbeeren untersucht. Das rohe Oel, so wie man es durch Destillation der Lorbeeren mit Wasser erhält, ist schwach gelblich, durchsichtig, in Aether und Alkohol leicht löslich, von

*) Journ. de pharm. T. XXVI. p. 152.

**) Archiv der Pharm. Bd. XXII. S. 160.

Digitized by Google

0,914 spec. Gewicht bei 15° C. Durch Destillation für sich läfst es sich in ein leichter flüchtiges, in ein schwerer flüchtiges und in eine zähflüssige balsamische Substanz trennen.

Ersteres ist farblos, dem Cajeputöl ähnlicher riechend als das rohe Oel, von 0,857 specifischem Gewicht und reagirt schwach sauer.

Das schwerer flüchtige Oel verhält sich ähnlich wie das vorhergehende, nur ist es etwas gelblich, weniger rein riechend, von 0,885 specifischem Gewicht. Die Analyse beider Oele ergab:

	Leicht flücht.		Schwerer fl. Oel.
Kohlenstoff	81,724	—	81,630
Wasserstoff	11,605	—	11,711
Sauerstoff	6,691	—	6,659
	100,000	—	100,000.

Die bei der Destillation zurückbleibende, weniger kohlenstoffreiche Materie enthält wahrscheinlich eine Säure, über deren Natur indessen nicht bestimmtes ausgemittelt ist.

Wird rohes Lorbeeröl mit Kalilauge geschüttelt, so färbt sich letztere bräunlich und das Oel sondert sich nach einiger Zeit ab. Durch Zersetzung der Lauge mit Salzsäure entsteht dann ein weifser, in Ammoniak löslicher Niederschlag, aus welchem sich die Säure durch Salzsäure wieder abscheiden läfst. Das Lorbeeröl enthält indessen nur äusserst wenig davon, so dafs eine weitere Untersuchung nicht möglich war.

Destillirt man rohes Lorbeeröl mit Kalilauge, so geht, unter lebhaftem Aufbrausen, ein dem rectificirten Cajeputöl sehr ähnlich riechendes Oel über, welches nicht sauer reagirt. Dieses über Kali rectificirte Oel besitzt, den Analysen zufolge, dieselbe Zusammensetzung wie das von Mar-

Digitized by Google

tius und Ricker*) untersuchte natürliche Campheröl. Brandes erhielt nämlich:

		berechnet.	gefunden.	
			I.	II.
20 At.	Kohlenstoff .	1528,74	83,611	83,075	83,133
32 „	Wasserstoff .	199,64	10,911	11,204	11,621
1 „	Sauerstoff .	100,00	5,469	5,721	5,246
		1828,38	100,000	100,000	100,000.

Ueber die Bitumen

ist von Pelletier und Walter**) eine Arbeit publicirt worden, welche zu folgenden Resultaten geführt hat:

Die natürliche Naphta besteht aus mehreren flüssigen und einer festen Verbindung, dem Paraffin nämlich, welches fertig gebildet darin enthalten ist.

Die flüssigen Verbindungen sind Kohlenwasserstoffe und heifsen *Naphta*, *Naphten* und *Naphtol*. Sie werden durch Destillation von einander getrennt, da sie verschiedene Siedpunkte besitzen.

Die *Naphta* siedet zwischen 85 — 90°, sie wird von Schwefel- und Salpetersäure erst in der Wärme zersetzt, leichter dagegen von Chlor; Jod löst sich darin auf. Die Zusammensetzung ist:

	berechnet.	At.	gefunden.
Kohlenstoff	86,8	— 14 —	86,5
Wasserstoff	13,2	— 26 —	13,8.

*) Annal. Bd. XXVII. S. 43.

**) Journ. de pharm. T. XXVI. p. 549.

Digitized by Google

Das gefundene spec. Gewicht ihres Dampfes ist 3,40, das berechnete 3,39.

Das *Naphten* ist specifisch schwerer als die Naphta, öliger und siedet bei 115°. Es besteht aus:

	berechnet.	At.	gefunden.
Kohlenstoff	85,9 —	16 —	85,7
Wasserstoff	14,1 —	32 —	14,6.

Das gefundene specifische Gewicht des Dampfes ist 4,0, das berechnete 3,92.

Das Naphten wäre, seiner Zusammensetzung nach, das vierte Glied in der Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche mit dem Methylen beginnt und mit dem Ceten endigt:

Methylen	C_2 H_4
Oelbildendes Gas	C_4 H_8
Oelgas	C_8 H_{16}
Naphten	C_{16} H_{32}
Ceten , ...	C_{32} H_{64}.

Das *Naphtol*, welches, wie das Naphten, in seinem chemischen Verhalten von der Naphta nicht sehr verschieden ist, siedet bei 190°; sein specifisches Gewicht im Dampfzustande ist gefunden = 5,3, berechnet = 5,6; seine Zusammensetzung:

	berechnet.	At.	gefunden.
Kohlenstoff . . .	86,9 —	24 —	86,7
Wasserstoff . .	13,1 —	44 —	13,2.

Das Naphtol und Naphten gehen mit Chlor, Brom und Jod Verbindungen ein.

Die natürliche Naphta mufs, ihrer Zusammensetzung nach, als das Produkt der Einwirkung einer höheren Temperatur, welche indessen die Rothglühhitze niemals überstiegen hat, auf vegetabilische Materien betrachtet werden.

Digitized by Google

d,) Vermischte Mittheilungen.

Ueber die Vervielfältigung der Daguerre'schen Lichtbilder durch den Druck;

von Dr. *Berres* in Wien.

Seit der wichtigen Entdeckung Daguerre's, heliographirte Bilder auf der jodirten Silberplatte zu erzeugen, wurde in mir der Wunsch, die von der Natur selbst gezeichneten Bilder bleibend zu machen, und durch irgend eine Methode so zu fixiren, dafs sie für wissenschaftliche Zwecke benützt werden können, immer lebhafter. Ich begann dem Gegenstande mein volles Nachdenken zu schenken, entwarf Pläne, und leitete diesen entsprechend Versuche ein. Bald gelang es mir zu bemerken, dafs das Quecksilber mit dem Silber verbunden die Angriffe der Säure für eine geraume Zeit hintanzuhalten vermöge, und mit dieser Entdeckung gewann mein Streben neue Hoffnung, meine Pläne eine festere Basis. Es wurde mir nun bei Beobachtung eines Lichtbildes klar, dafs der Anflug des Quecksilbers auf der Silberplatte, da er die lichten Stellen des abgebildeten Gegenstandes in einer, dem Urbilde entsprechenden Schattirung darstellt, dem Deckfirnisse der Kupferstecher gleich, diese Stellen der Platte zu schützen vermag, und die Wirksamkeit der Säure somit sich blofs auf jene Punkte hinwenden dürfte, welche von dem Quecksilberamalgam und vom Jode befreit geblieben, daher eine blanke Silberfläche darbieten.

Die in jener Epoche mit gröfserer Zuversicht unternommenen Versuche scheiterten jedoch noch immer, da ich die Stärke der Säure noch nicht handzuhaben verstand und gleichsam mit Feuer und Schwert zu Felde zog; indefs war ich dennoch so glücklich, im Sturme dieser Experimente mein

Digitized by Google

erstes geätztes Bild — einen durch das Hydro-Oxygengas-Mikroskop photographirten Pflanzendurchschnitt am 5. April d. J. zu gewinnen, welches Bild auch das Gepräge jenes Verfahrens vollkommen an sich trägt. Ich entwarf daher eine Methode, welche mir schon vorhinein einen bessern Erfolg zu sichern versprach, und begann die Operation mit einer schwachen Säure, suchte aber diese durch vorsichtige Zusätze von concentrirter Säure allmählig zu potenciren, und in der That waren von nun an meine Versuche mit einem bestimmteren und erfreulicheren Erfolge gekrönt. Die bis dahin gemachten Erfahrungen lehrten mich jedoch, dafs die versilberten Kupferplatten (Plaques), wie man sie zum Daguerreotypiren besitzt, zur Erzielung reiner und scharfer Metallbilder nicht taugen. Ich begann daher statt dieser, Platten aus chemisch reinem Silber bereitet anzuwenden. Nun war auch das Resultat meiner Aetzmethode ein bei weitem glänzenderes, und ich so sicher, dafs ich mit Beruhigung die am 18. April 1840 von der Wiener Zeitung aufgenommene Bekanntmachung an das wissenschaftliche Publikum ergehen lassen konnte. Am 30. April brachte ich endlich — mit Vorzeigung eines scharfen Abdruckes eines heliographirten Kupferstiches von Stöber, das Mädchen mit dem Schmetterlinge darstellend — mein Verfahren, die Lichtbilder zu fixiren und zum Drucke vorzubereiten, in der k. k. Gesellschaft der W. Aerzte zur öffentlichen Kenntnifs, von wo aus mein Bericht fast in allen mehr verbreiteten Zeitungen und wissenschaftlichen Zeitschriften aufgenommen wurde.

Seit der Zeit der Veröffentlichung meiner Erfindung habe ich auf gut bereiteten Platten mit immer steigendem günstigen Erfolge, mein Verfahren bei dem Aetzen zu vereinfachen und den Erfolg zu sichern gesucht. So gewann ich bis nun eine bedeutende Anzahl von Bildern, welche sich bereits in den Händen vieler ausgezeichneten Personen

Digitized by Google

befinden. Ich benutze jetzt drei Methoden *), um das gewünschte Ziel zu erringen. Die erste Methode führt schnell zum Zwecke, die Platte kann jedoch nur wenige Exemplare im Drucke liefern; indefs die zweite Bereitungsart eine längere Zeit und grofse Aufmerksamkeit erfordert, jedoch den Vortheil liefert, dafs das erzeugte Metallbild, wie jede gravirte Platte zum Drucke taugt und viele hunderte scharfer Abdrücke gewinnen läfst.

Die erste Methode besteht darin, dafs ich die mit einem scharfen Lichtbilde versehene, an ihrer Rückenseite mit Asphaltfirnifs geschützte Silberplatte in eine Mischung von 7½ Theil Salpetersäure von 40 Gr. und 8 Theile destillirtem Wasser einlege, bis zum erfolgten Angriffe, welcher sich durch eine leichte, milchige Trübung kund macht, ruhig liegen lasse, dann aber durch beständiges Schaukeln der Flüssigkeit nicht allein das an den mordirten Stellen sich ansammelnde salpetersaure Silber, welches das weitere Aetzen hindern könnte, zu entfernen, sondern auch die vom Quecksilberamalgam bedeckten Stellen in Schutz zu nehmen trachte. Dieses Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis das Metallbild stark hervortritt, und die Halbtöne in demselben sichtbar werden. Hierauf wird dasselbe mit Wasser, dann mit flüssigem Am-

*) Die Wahl einer stärkeren oder schwächeren Säure hängt von der Platte und von der Temperatur ab, während welcher man das Aetzen vornimmt. Ist die Platte weich und sehr blank polirt, dann hält sie keine starke Säure aus und man mufs, um das Bild zu erhalten, mit einer 10 — 13 grädigen Säure sich begnügen.

Ist das Gefüge der Platte fest und sehnicht, die Oberfläche nicht zu glänzend, dann ist es gerathen, den Angriff mit einer Säure von 20 — 26 Gr. zu machen und dann erst mit der Säure von 10 Gr. fortzuätzen.

Bei hoher Temperatur ätzt man glücklich mit schwächern Säuren, bei kälterer Temperatur entsprechen kalte Mischungen der Säure.

Am zweckmäfsigsten ist eine ganz reine und noch nicht gebrauchte Säure, denn diese greift in die Tiefe. Schon benutzte Säuren, in welchen noch etwas Silber suspendirt ist, ätzen in die Breite.

Digitized by Google

moniak gewaschen, durch Schwingen in der Luft schnell abgetrocknet und mit gereinigter Baumwolle sanft abgerieben. Nun ist es zum Drucke tauglich.

Bei Benutzung der zweiten Methode wird der Angriff ebenfalls mit derselben Säure — d. h. mit einer 17 — 18 grad. Säure — gemacht, das Aetzen so lange fortgesetzt, bis die dunklen, d. h. die im Daguerreotyp blanken, spiegelnden Stellen einen zarten grauen Mordant erhalten haben; dann wird das Bild mit Wasser, wohl auch, wenn viel Höllenstein auf demselben liegen geblieben wäre, mit Ammoniakflüssigkeit gewaschen und nach einer wiederholten Reinigung mit Wasser in eine 12 bis 13 grad. Säure eingelegt, und diese sanftere Einwirkung durch 12 bis 18 Stunden nach dem Verhältnisse der Dichtigkeit des Metalls und beabsichtigter Schärfe des Bildes fortgesetzt. In dieser Beize wird die Flüssigkeit blau-weifslich und das Bild schwarz und verkohlt. Hat die Säure hinreichend und der Vorzeichnung genau eingegriffen, dann wird das Bild oftmals mit Wasser abgewaschen, mit Terpentinöl und Alkohol gereinigt. Auf diese Art gewinnt man tiefgeätzte Matricen, welche mehrere hundert Abdrücke liefern und durch die Jacobische Methode, d. h. mittelst des galvanischen Processes Kupfer aufzutragen, vervielfacht werden können.

Die dritte Methode besteht endlich darin, dafs man das Lichtbild mit einer 9 grad. Säure so lange fortätzt, bis das Bild eine hinreichende Tiefe erhalten hat. Will diefs nicht ganz gelingen, so lasse ich am Ende des Aetzprocesses noch über dasselbe eine 20 bis 24 grad. Säure auf einige Sekunden einwirken. Gereinigt und abgetrocknet wird nun die Platte zum Drucke übergeben.

Die Bahn, welche mit dieser meiner neuen Bilderätzkunst (Gravure) eröffnet wird, läfst sich bei der gehörigen Benutzung kaum in Vorhinein bemessen und überblicken.

Digitized by Google

1. Es können alle äufsern Gegenstände bei klarem Lichte aufgenommen und geätzt, daher alle Ansichten von Städten und Landschaften, militärischen Stellungen etc. schnell durch den Druck mitgetheilt werden.

2. Es können durch das Hydro-Oxygengas-Mikroskop dem unbewaffneten Auge unsichtbare Gegenstände vergröfsert, photographirt, geätzt und vervielfältiget werden.

3. Es können Kupferstiche in gleicher oder in jeder beliebigen Form und in jedem Mafsstabe aufgenommen, geätzt und in dem neuen Formate multiplicirt werden.

4. Dasselbe gilt auch von Landkarten, Situationszeichnungen, Hand- und Druckschriften etc. Daher wird man von alten, seltenen und vergriffenen Kupferstichen und typographirten Werken, ohne das Original im mindesten zu beschädigen, vollkommen gleiche Abbilder erzeugen und vervielfachen können.

5. Auch Oelgemälde, Portraits von lebenden Personen und Abbildungen der mannigfaltigen naturhistorischen Gegenstände lassen sich nach gemachten Versuchen sehr getreu wieder geben, ätzen und durch den Druck benützen und verbreiten.

Ueberblicke ich nur den Nutzen, welchen diese Erfindung den Wissenschaften zu liefern verspricht, so kann ich nicht umhin, diese als ein sehr glückliches Ereignifs unserer Zeit und die neue Bereicherung in der Kunst, Gegenstände naturgetreu darzustellen, schon in dieser Hinsicht höchst wichtig zu halten. Auf jeden Fall ist aber der Daguerreotypie durch meine Erfindung erst der Stempel der Nützlichkeit und praktischen Brauchbarkeit eingeprägt worden.

Indefs hat diese neue Bereicherung, welche so segenreiche Früchte zu liefern verspricht, kaum das zarteste Kindesalter überstanden und benöthiget einer kräftigen Pflege noch. Als wahrhaft unerläfsliche Bedingnisse, um meiner

Digitized by Google

Bilderätzkunst und dem Silberstiche schnell emporzuhelfen und beide baldigst auf einen erfreulichen Grad der Vollkommenheit zu bringen, mufs ich vor Allem folgende Erfordernisse bezeichnen: 1) Sollte eine Regierung oder ein Mann vom Fache, mit Kenntnissen, Muth und Geldmitteln ausgerüstet, sich der Sache annehmen, meine Methode benutzen und die Kunst, die heliographischen Bilder zu ätzen, pflegen. 2) Müfste die Bereitungsart der zur Auffassung der Lichtbilder bestimmten Silberplatten mit der gröfsten Sorgfalt und Sachkenntnifs überwacht werden. Unerläfslich ist ein chemisch reiner Zustand des Silbers, eine feste, sehnichte Beschaffenheit und Dichtigkeit der Platten, endlich ein dem Aetzgeschäfte nicht zuwideres, die Oberfläche der Platten schonendes, möglichst reines Poliment. 3) Verbesserung der Camera in Bezug des Sehfeldes und der Helligkeit, damit ein gröfserer Bezirk allseitig gleich stark aufgenommen und auch bewegliche Gegenstände schnell aufgefafst werden könnten. 4) Schärfe, vom Jode möglichst gereinigte und mit Quecksilber genau verbundene Lichtbilder. 5) Eine verbesserte, ungemein feine, intensive Druckerschwärze. 6) Eine eigene, der Zartheit der Gegenstände angepafste Druckerpresse. Indem das ganze Verfahren bei der Erzeugung der geätzten, heliographirten Metallbilder ein höchst sublimer chemischer Procefs ist, und die nach meiner Methode gewonnenen Metallbilder, selbst auch mikroskopisch betrachtet, die Bestandtheile der Gegenstände wiedergeben, so ist das gewöhnliche Verfahren bei dem Drucke durchaus unzureichend, und es müfste ein sanft und dennoch kräftig wirksamer elastischer Prefsapparat componirt werden, welcher allseitig und gleichmäfsig eingreift und die sorgfältig und gleichförmig aufgetragene Schwärze dem Papiere genau einpräget.

Die Abdrücke meiner heliographirten Silberätzbilder

Digitized by Google

tragen einen eigenen Charakter. Sie gleichen ungemein dem Daguerreotyp, besitzen auch, wie dieses, keinen Kernschatten wohl aber viele Abstufungen vom Lichte zum Schatten hin. Der Hauptunterschied zwischen diesem Bilde und dem künstlich — durch Menschenhände erzeugten — ist wohl die ungemeine Getreuheit in der Zeichnung, in dem Verhältnisse der relativen Gröfsen der Objekte und des Perspektives. Sie sind ebenfalls durch einen Naturprozefs erzeugt, der keine Mühe kennt, keine Aufgabe zu verwickelt oder zu grofs findet, daher auch in die kleinsten Details eingeht und sie richtig und nach ewig getreuen Gesetzen wieder giebt. Das Verhältnifs zu den Kunstwerken ist daher, dafs das gelungenste Kunstwerk, genauer geprüft und untersucht, immer ärmer wird und endlich unbefriedigt läfst, indefs das von der Natur gezeichnete Bild eine Fülle von immer neuen Gegenständen unsern Betrachtungssinnen entgegenstellt und somit sein Werth immer höher steigt.

Entfärbung von Palmöl.

Nach einer Angabe von Davidson*) läfst sich das in neuerer Zeit häufig zur Fabrikation von Seife angewendete Palmöl leicht mit Chlorkalk gänzlich entfärben, so dafs es weifs, wie gewöhnlicher Talg aussieht.

Auf 112 Pfund Palmöl, welches man vorher in einem gufseisernen, mit Blei ausgelegten Kessel geschmolzen hat, nimmt man 7 — 12 Pfund Chlorkalk, den man vorher in dem zwölffachen Gewicht Wasser fein zertheilt hat. Man rührt das Ganze fleifsig um, läfst erkalten und setzt das in

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XX. p. 184.

Digitized by Google

kleine Stücke zertheilte Oel 2 — 3 Wochen der Luft und dem Licht aus. Es wird hierauf mit ebensoviel Schwefelsäure, als man Chlorkalk genommen hat, und 20 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt, bis es klar geworden ist, und nach dem Erkalten das obenaufschwimmende Oel von dem niedergefallenen Gypse abgenommen.

Ganz dasselbe Verfahren schlägt Davidson auch vor zur Entfernung des stinkenden Geruchs von Fischthranen, insofern dieser Geruch durch eine Fäulnifs des Thrans bedingt sey. 1 Pfund Chlorkalk sey auf 112 Pfund Thran hinreichend.

Die Society of art's, welche dieses Verfahren einer Prüfung unterwarf, spricht sich indessen dahin aus, dafs dem Fischthran der Geruch durch Chlorkalk keineswegs zu benehmen und der Thran nachher nur schwierig wieder hell zu bringen sey.

Digitized by Google

Sachregister

über

Band XXXIII, XXXIV, XXXV und XXXVI

oder

Jahrgang 1840 der Annalen.

A.

Acechlorplatin, Unters. von Zeise XXXIII 29. Darstellung 38. Eigenschaften 40. Analyse 43.
Acechlorplatin-Ammoniak d. Aceton XXXIII 59.
Aceplatin-Oxydul XXXIII 54.
Aceton, Darst. v. Zeise XXXIII 31, mit Platinchlorid 29. Verhalten gegen Kali und Kalium von Löwig und Weidmann XXXVI 317.
Acetontype XXXV 173.
Acetylchlorid XXXIII 319.
Acide bichlorohumique XXXVI 288.
— chloreux-proteique — 73.
— oxysulfurique — 187.
— sesquichlorohumique — 288.
— sulfo-sulfurique — 187.
Acidum cholanicum XXXIII 146.
— cholinicum — 148. 172.
— fellanicum — 168.
— fellicum — 148.
— sebacicum XXXV 188.
Aconitsäure-Aether XXXIV 59.
Adipinsäure XXXV 105.
Aethal, Verhalten gegen Alkalihydrate von Dumas und Stafs XXXV 139.
Aethalsäure — 140.
Aether, aconitsaurer XXXIV 59.
— citraconsaurer — 71.
— cocostalgsaurer XXXV 279.
— elaidinsaurer — 156.
— fettsaurer — 194.
— itaconsaurer XXXIV 65.
— korksaurer XXXV 101.
— ölsaurer — 207.
— talgsaurer — 52.
— Verbindung mit Salzen, von Kuhlmann XXXIII 101.
Aether, Verhalten gegen Kali XXXV 164.
— -arten, Verhalten gegen Kali XXXV 161.
— -Bildung von Kuhlmann XXXIII 97. 192.
— -Kohlensäure XXXV 284.
— -Type — 173.
Aethylchlorür, Verhalten gegen Chlor von Regnault XXXIII 312. XXXIV 21.
— -oxyd, Zersetz. durch Chlor XXXIV 27.
— — -salze, Verhalten gegen Kalium und Natrium von Löwig und Weidmann XXXVI 297.
— -sulfür, Zersetz. durch Chlor XXXIV 34.
Alaun, neuer, von Mohr XXXIV 345.
Aldehyd, Verhalt. gegen Kali XXXV 161.
— chlorid XXXIII 317.
— type XXXV 173.
Alkaloide, Phosphoresceuz v. Böttger XXXIII 342.
Alkohol, Verbindung mit Salzen v. Kuhlmann XXXIII 101.
— Verhalten gegen Alkalien von Dumas und Stafs XXXV 132.
— Verh. gegen Baryt — 166.
— — — — von Pelouze u. Millon XXXIII 182.
— -type XXXV 173.
Alloxan, Darstellung von Gregory XXXIII 336.
Alphaharz der Benzoe XXXIV 179.
— des Zimmtöls — 150.
Ameisenäther, leichte Darstellung v. Wöhler XXXV 238.

Digitized by Google

Ameisenäther, Verhalten gegen Natrium XXXVI 300.
Ameisenöl, künstliches von Stenhouse XXXV 301.
Ameisensäure, im Terpentinöl von Weppen XXXIV 235.
— Entstehung aus Weinsäure u. Mennige XXXIV 94.
Ammoniak, chlornaphtalinsaures XXXV 205.
— citraconsaures XXXIV 72.
— -Doppelchlorür mit Zink XXXVI 214.
— nitrobenzinsaures XXXIV 304.
— Verbindung mit Platinchlorür von Reiset XXXVI 111.
— Verhalten gegen Zimmtöl XXXIV 172.
Amygdalin, medicin. Wirksamkeit XXXIII 359.
— Gehalt in Pfirsichkernen XXXVI 331.
Anilin, Zersetzungsprodukt des Indigs v. Fritzsche XXXVI 84.
Anisöl, von Cahours XXXV 312.
Anthracen, Verbindungen von Laurent XXXIV 267.
Anthracenuse, Verbind. von Laurent XXXIV 293.
Antimon, Unterscheidung v. Arsen von Marsh XXXIV 237.
Antimonchlorid und Alkohol, Verhalten XXXIII 203.
— und Holzgeist, Verhalten XXXIII 212.
Antimonoxyd, Krystallform XXXVI 187.
— weinsaures XXXIV 207.
— -sulfid, Darstellung, XXXVI 185.
Apoglucinsäure XXXVI 260.
Aqua Laurocerasi, Unterscheidung v. Aqua Amygd. am. v. Veltmann XXXIV 235.
Arsen, Auffindung von Elsner, Persoz u. Fignier XXXVI 221.
— Darstellung im Kleinen XXXIII 355.
— Unterscheidung von Antimon XXXIV 237.
Arsenchlorid und Alkohol XXXIII 204.
Arsenjodür XXXIII 349.
Asphalt von Coxitambo, Untersuch. v. Boussingault XXXV 356.
Atkinsons Depilatorium XXXIII 347.
Atmerythrin XXXVI 326.
Atmosphäre, Farben von Forbes XXXVI 132.
Atomvolum von Kopp XXXVI 1.
Azoleinsäure XXXV 109.
Azomarsäure XXXIV 272.

B.

Baldriansäure, aus Kartoffelfuselöl XXXV 145.
— mit 3 At. Wasser — 147.
Barometer, Ursache des veränderlichen Einflusses der Capillarität v. Buff XXXVI 113.
Baryt, aconitsaurer XXXIV 60.
— adipinsaurer XXXV 108.
— citraconsaurer XXXIV 76.
— cumenschwefelsaurer XXXV 311.
— methionsaurer, Anal. v. Redtenbacher XXXIII 356.
— methylkohlensaurer XXXV 283.
— nitrobenzinsaurer XXXIV 303.
— ölsaurer XXXV 205.
— schwefelsaurer, Fällung von Gräger XXXVI 211.
— sulfäthylschwefelsaurer XXXV 348.
— Verhalten gegen organ. Materien v. Pelouze u. Millon XXXIII 182.
Barythydrat, Verhalten gegen Alkohol XXXV 166.
Benzintype XXXV 173.
Benzoeäther, Verhalten gegen Natrium XXXVI 208.
— Verhalten gegen Kali XXXV 162.
Benzoeharze v. Vliet XXXIV 177.
Bequerel'sche Kette von Fechner XXXVI 161.
Bergamottöl von Soubeiran und Capitaine XXXIV 321. und XXXV 313.
Berlinerblau von Wöhler XXXV 359.
Bernsteinsäure aus Talgsäure XXXV 90.

Digitized by Google

Beryllerde, über die, von Schaffgotsch und C. G. Gmelin XXXVI 206.
Berzelit, Anal. v. Kühn XXXIV 211.
Betaharz der Benzoe XXXIV 180.
— des Zimmtöls — 151.
Bibromisatin XXXIII 131.
Bibromisatyd — 135.
Bichlorisatin XXXIII 131. 133.
— -säure — 133.
Bichlorisatydsäure — 135.
Bilifelliusäure — 155.
Bilifulvin — 140. 177.
Bilin — 144.
Biliverdin — 140. 175.
Binitrite d'anthracenese XXXIV 289.
Bittermandelöl, Zersetzungsprodukt von Zinin XXXIV 186.
Bittersalzbildung in Steinkohlen XXXV 230.
Bitterwasser, Saidschützer, Anal. v. Berzelius XXXVI 216.
Bitume vièrge XXXV 355.
Bitumen, Unters. v. Boussingault XXXV 354.
— von Pellet und Walter XXXVI 335.
Bleioxyd, apoglucinsaures XXXVI 262.
— chroms. Reduct XXXVI 216.
— citraconsaures XXXIV 79.
— kohlensaures von Mulder XXXIII 242.
— — v. Bette — 251.
— kouksaures XXXV 99.
— Krystallform XXXVI 176.
— margariusaures XXXV 76.
— methylschwefelkohlensaures XXXV 289.
— nitrobenzins. XXXIV 307.
— schwefels., Verh. — 235.
— spiroyligsaures XXXV 253.
— sulfäthylschwefels — 349.
— talgsaures — 51.
Boraxsäure, natürl., Anal. von Wittstein XXXVI 295.
— Darstel. von Wackenroder XXXVI 205.
— Gewinnung in Toskana XXXIV 350.
— Kali, weinsaures — 206.
Braconnot'sche Dinte v. Böttger XXXIV 87.
Brenzakonitsäure XXXIV 63.
Brom, Einwirkung auf Indig von Erdmann XXXIII 129.
Bromindopten — 131.
Bromisatin — 131.
Bromisatyd — 135.

C.

Cacaobutter, Untersuch. von Stenhouse XXXVI 50.
Calciumsulfhydrat, Anwendung von Böttger XXXIII 345.
Calomel, Umwandlung in Sublimat XXXVI 217.
Camphorsäure, wasserfr., Verhalten gegen Schwefelsäure XXXVI 59.
Camphene, Untersuch. von Soubeiran und Capitaine XXXIV 311.
Cascarillöl, Zusammens. v. Völkel XXXV. 306.
Cassienöl, Untersuch. von Mulder XXXIV 147.
Chaux-potassée XXXV 134.
Chelidonin, Anal. v. Will XXXV 113.
Chemie, Zustand in Preußen, v. Liebig XXXIV 97.
Chemische Typen XXXIII 270.
Chlor, Einwirkung auf Indig von Erdmann XXXIII 129.
— — auf Protein XXXVI 68.
— Verhalten gegen Aethyl- und Methylchlorür von Regnault XXXIII 310. XXXIV 24.
— Verh. gegen CH_3 aus essigsauren Salzen v. Dumas XXXIII 187.
— Verh. geg. Hematin XXXVI 79.
— Verhalt. gegen Xantheprotein XXXVI 81.
— Verh. gegen Schwefelmetalle von Fellenberg XXXVI 211.
— Verhalt. gegen Sumpfgas von Melsens XXXV 353.
Chloräther in, Verhalt. gegen Schwefelkalium XXXVI 321.
Chloral, unlöslich., von Regnault XXXIV 37.
Chloraluminium u. Alkohol XXXIII 204.
Chloranilharz XXXIII 130.
Chlorcyanverbindung, neue, von Stenhouse XXXIII 92.

Digitized by Google

Chloressigsäure und Essigsäure von Dumas XXXIII 179.
Chlorhelenin XXXIV 200.
Chlorhuminsäure XXXVI 285.
Chloriudopten XXXIII 130.
Chlorisatin — 131.
— -säure — 132.
Chlorisatyd — 135.
— -säure — 135.
Chlorlitmin XXXVI 326.
Chlorlitmylin — —
Chlornaphtalinsäure von Laurent XXXV 293.
Chlornickel - Ammoniak XXXVI 215.
Chlororcein XXXVI 324.
Chloroxyprotein — 77.
Chlorvalerisinsäure XXXV 149.
Chlorvalerosinsäure — 150.
Chlorwasserstoffäther, Verbindung mit Salzen, von Kuhlmann XXXIII 109.
— Verhalten gegen Chlor von Regnault XXXIII 310. XXXIV 24.
— Verhalten gegen Kali XXXV 163.
Chlorwasserstoff - Chlornaphtalise, Verh. zu Salpeters. XXXV 296.
Chlorzink und Alkohol von Kuhlmann XXXIII 204.
Cholansäure — 166.
Chromsäure, Darst. von Fritzsche XXXVI 212.
— Verhalten XXXIV 236.
Chrysen, salpetrigs. — 295.
Cissampelin von Wiggers XXXIII 81.
Citraconsäure XXXIV 68.
Citren — 328.
Citrilen — 328.
Citronöl, Unters. von Soubeiran und Capitaine XXXIV 318.
Citronsäure, Verhalten in höherer Temperat. von Crasse XXXIV 53.
Cocostalgsäure v. Bromeis XXXV 277.
Cohäsion von Flüssigkeiten v. Kopp XXXV 230.
Contact u. Oxydation, Einfluss auf elektrische Ströme von Buff XXXIV 137.
Contacttheorie v. Fechner XXXVI 153.
Copaivaöl von Soubeiran u. Capitaine XXXIV 321.
Copaiven XXXIV 329.
Copaivilen — 329.
Cubebenöl, Unters. v. Soubeiran und Capitaine XXXIV 323.
Cubebin, Darstellung von Steer XXXVI 331.
Cumen XXXV 311.
Cuminsäure XXXV 310.
Cumylbromür — —
— chlorür — —
— wasserstoff — —
Cyanwasserstoffbenzil von Zinin XXXIV 190.

D.

Daguerre'sche Lichtbilder von Berres XXXVI 337.
Depilatorium, Atkinsons von Böttger XXXIII 347.
Drogenverfälschung in England von Thomson XXXIII 364.
Dumas's Substitutionstheorie, Bemerkung von Berzelius XXXVI 225.
Dünger und Wechselwirthschaft XXXIV 333.
Dyslysin XXXIII 147. 172.

E.

Eisen, auf nassem Wege von Capitaine XXXVI 213.
— chlorid u. Alkohol von Kuhlmann XXXIII 200.
— — u. Holzgeist XXXIII 210.
— oxyd, nitrobenzinsaures XXXIV 306.
— — Verhalten gegen kohlensaures Ammoniak XXXIV 235.
— — - Kali, weinsaur. XXXIV 204.
— präparate von Schmidt XXXVI 96.
Elaen XXXIII 25.
Elaidinsäure, Unters. von Meyer XXXV 175.
Elektricität, Eigenschaft der gebundenen XXXVI 146.
— Faraday's Untersuchung XXXVI 137.
Elektricitäts-Erregung durch Flüssigkeiten v. Fechner XXXVI 161.

Digitized by Google

Elektrische Säule, trockne von Buff XXXIV 1.
— Ströme, Einfluss des Contacts und der Oxydation von Buff XXXIV 137.
Elektrochemische Theorie, über die, von Dumas XXXIII 288.
Elektrolysis secundärer Verbindungen von Daniell XXXVI 32.
Elemiöl v. Steuhouse XXXV 304.
England, Drogueneverfälschung XXXIII 364.
Entladung, elektr., Wirkung auf vermittelnde Metalle und Flüssigkeiten von Henrici XXXVI 140. 151.
Erythrinbitter von Kane XXXVI 324.
Erythroleinsäure XXXVI 325.
Essence de Cumin von Gerhardt u. Cahours XXXV 309.
Essigäther, Verhalten gegen Kali XXXV 162.
— gegen Kalium XXXVI 297.
Essiggeist, Verh. gegen Kali XXXV 159.
Essigsäure und Chloressigsäure von Dumas XXXIII 179.
— type XXXV 173.
Essigsaures Zinkoxyd, Verhalten in höherer Temperatur XXXIV 220.
Ether hydrochlorique bichloruré XXXIII 319. 330.
— — monochloruré XXXIII 316. 330.
— — perchloruré XXXIII 323.
— — quadrichloruré XXXIII 321 — 332.
— — trichloruré XXXIII 320.
— hydrosulfurique quadrichloruré XXXIV 35.
— methylique bichloruré XXXIV 32.
— — monochloruré — 31.
— — perchloruré — 32.
— perchloruré — 28.

F.

Farben der Atmosphäre von Forbes XXXVI 132.
Farbstoffe, Untersuchung von Kane XXXVI 324.
Fellansäure XXXIII 168.
Fellinsäure — 148. 172.
Feuchelöl XXXV 312.
Ferrocyankalium - Cyanquecksilber von Kane XXXV 357.
Ferrum acet. liquid., Bereitung von Bette XXXIII 136.
Fettsäure, Untersuchung von Redtenbacher XXXV 188.
Froschgeschwulst-Flüssigkeit, Untersuchung v. L. Gmelin XXXIV 95.
Fluor im thierischen Körper von Erdmann XXXVI 304.
Fluorboron und Fluorsilicium, Verhalten gegen Alkohol von Kuhlmann XXXIII 205. 207. gegen Holzgeist 213.

G.

Galle, Untersuchung von Berzelius XXXIII 139. Anal. durch Schwefelsäure 139., durch Bleisalze 155. Wirkung von Säuren 158, von Kali 163, beim Aufbewahren 164.
Galvanisch-elektr. Erregung, veränderliche Stärke zwischen Metallflächen und Flüssigkeiten von Buff XXXIV 241.
Galvanische Ketten mit zwei Flüssigkeiten von Buff XXXV 1.
Gammaharz der Benzoe XXXIV 180.
Geraniin von Müller XXXVI 332.
Gerbstoff, Darstellung von Duval XXXVI 295.
Gesetz der Substitutionen und Typen von Dumas XXXIII 259.
Gewicht, specifisches, Abhandlung von Kopp XXXVI 1.
Glucinsäure von Mulder XXXVI 259.
Glycerin, Verhalten gegen Kalihydrat XXXV 158.
Gold, Fällung von Morin XXXVI 221.
— Probiren von L. Thomson XXXIV 350.
— schwefel, Darstellung nach Mitscherlich XXXVI 185.
Guarana, Untersuchung von Berthemot und Dechastelus XXXVI 90.
Guaranin XXXVI 93.

Digitized by Google

H.

Harnsäure, Verhalten gegen übermangansaures Kali von Gregory XXXIII 336.
Harzblasen, Entzündung von Böttger XXXIII 348.
Harzöl, Benützung von Böttger XXXIII 340.
Helenen XXXIV 203.
Helenin, Untersuchung von Gerhardt XXXIV 193.
— schwefelsaures XXXIV 197.
Hematin, Verhalten gegen Chlor XXXVI 79.
Holzgeist, Verbindung mit Salzen von Kuhlmann XXXIII 101.
— Verhalten gegen Alkalien XXXV 137.
— Untersuch. von Weidmann und Schweizer XXXVI 305.
Humin und Huminsäure, Untersuch. von Mulder XXXVI 243.
Hydroleinsäure XXXIII 12. 24.
Hydromargarinsäure — 12. 15.
Hydromargaritinsäure — 12. 15.

I.

Indig, Zersetzung durch Chlor und Brom v. Erdmann XXXIII 129.
— Lösung, schwefelsaure, Verhalten v. Wöhler XXXIV 238.
Induction XXXVI 138.
Interferenz-Apparate von Ohm XXXVI 122.
Irradiation von Plateau — 124.
Isomorphismus, Abhandlung von Kopp XXXVI 1.
Itaconsäure XXXIV 68.
Jervin, Anal. von Will XXXV 118.
Jod, in Pflanzen v. Dickie XXXIV 240.
— in Steinkohlen von Bussy XXXVI 262.
— in Pottasche XXXIV 239.
Jodnickel-Ammoniak XXXVI 215.
Jodstärke, Bereitung von Böttger XXXIII 338.
Jodstickstoff, Zusammensetzung von Marchand XXXVI 203.
Jodwasserstoffäther, Verhalten gegen Chlor XXXV 162., gegen Kali 162.
Jonipertlen XXXIV 329.

K.

Kali, äthalsaures XXXV 142.
— ätherkohlens. — 285.
— bichlorisatins. XXXIII 134.
— chlornaphtalins. XXXV 295.
— fettsaures — 192.
— methylschwefelkohlensaures XXXV 288.
— myronsaures XXXIV 226.
— nitrobenzins. — 304.
— saures spiroyligs. XXXV 251.
— sulphäthylschwefels. — 347.
— -hydrat, Verhalten gegen Aceton XXXVI 317.
Kalium, Einwirkung auf Aceton XXXVI 317., auf Aethyloxydsalze XXXVI 297.
Kaliumoxynitrion XXXVI 38.
— stickstoff — 181.
Kalk, apoglucinsaurer XXXVI 261.
— citraconsaurer XXXIV 74.
— fettsaurer XXXV 193.
— glucinsaurer XXXVI 260.
— nitrobenzinsaur. XXXIV 302.
— rufinschwefels. XXXIII 235.
— sulphäthylschwefels. XXXV 348.
Kartoffelfuselöl, Untersuchung von Cahours XXXV 312.
— Verhalten gegen Alkalihydrate XXXV 143.
Kette, Bequerel'sche von Fechner XXXVI 161.
— galvanische, aus zwei Flüssigkeiten und zwei Metallen von Poggendorff XXXVI 171.
— galvanische, in denen zwei Flüssigkeiten thätig sind, von Buff XXXV 1.
Knistersalz von Wieliczka von H. Rose XXXVI 209.
Kohlensäureäther, Verhalten gegen Natrium XXXVI 301.
Kohlenstoffplatin XXXIII 51.
Kohlenwasserstoff, aus essigsauren Salzen, Verhalten gegen Chlor von Dumas XXXIII 187.
Korksäure, aus Talgsäure durch Salpetersäure XXXV 89. 96.
Kreosot, bei Verbrennungen XXXIV 93.
Krystallform, Zusammenhang mit chemisch. Zusammensetzung von Mitscherlich XXXVI 173.

Digitized by Google

Krystallkörper, enthaltend Protein XXXIII 361.
Kümmelöl, Anal. von Völckel XXXV 306.
— römisch, Untersuchung von Gerhardt und Cahours XXXV 309.
Kuhbaum, Milch des, Untersuchung von Marchand XXXVI 327.
Kupfer und Messing, Ueberziehen mit Zink, von Böttger XXXIV 84.
— chlorür, Krystallform XXXVI 173.
— gehalt. vermeintl. einer Manna von L. Gmelin XXXIV 354.
— oxyd, phosphors. von Hirschberg, Anal. von Kühn XXXIV 218.
— spiroyligsaures XXXV 264.
— oxydul, Darstellung von Marchand XXXVI 215.
— — Krystallform XXXVI 174.
— oxysulphion XXXVI 36. 38.
— platten, Relief-, Apparat zur Erzeugung von Böttger XXXV 216.

L.

Lampensäure, Bildung von Marchand XXXVI 296.
Lanthan von Bolley XXXIII 126.
Leinöl und Leinölfirniß, über, von Liebig XXXIII 111., von Jonas XXXIV 238.
Leucolitmin XXXVI 326.
Leucolitmylin — —
Leucorcein — 325.
Licht, beim Zusammenschlag. zweier Kieselsteine von Doppler XXXVI 137.
— elektrisches, Beziehung zur Phosphorescenz-Erregung von Bequerel XXXVI 126.
Lichtbilder, Daguerresche, Vervielfältigung von Berres XXXVI 337.
Lipinsäure XXXV 108.
Liquor ferr. acet., Darstellung von Bette XXXIII 136.
Litmussäure XXXVI 325.
Litmylinsäure — —
Löslichkeit, über, von Kopp XXXIV 261.
Lorbeeröl, Untersuchung von Brandes XXXVI 333.
Luft- und Quecksilberthermometer, Vergleichung der Angaben von Rudberg XXXVI 121.

M.

Manna, vermeintlicher Kupfergehalt XXXIV 354.
Margarinsäure, über Zusammensetz. von Liebig XXXIII 1. 6., Untersuchung von Varrentrapp XXXV 65., aus Stearinsäure von Bromeis XXXV 87. 95.
Margaryl XXXV 63.
Mechanische Typen XXXIII 276.
Mercaptan von Regnault XXXIV 24., Zersetzung durch Salpetersäure von Kopp XXXV 343.
Mesit von Weidmann u. Schweizer XXXVI 305.
Mesiten — 308.
Messing, Silber u. s. w. Vergoldung von Böttger XXXV 216.
Metalle, elektrische Verzögerungskraft und Erwärmungsvermögen von Riefs XXXVI 149.
— Verminderung der Leitung d. Temperaturerhöhung von Lenz XXXVI 149.
— Vergoldung u. Verplatinirung von Böttger XXXV 350.
Metamargarinsäure, Bildung u. Darstellung von Liebig XXXIII 12. 14.
Metapectinsäure XXXV 333.
Methionsaurer Baryt XXXIII 356.
Methol XXXVI 315.
Methylchlorür, Verhalten gegen Chlor XXXIII 310. 328., XXXIV 24., gegen Kali XXXV 165.
— kohlensäure XXXV 283.
— oxyd, essigsaures, Verhalten gegen Kali XXXV 165.
— Verhalt. gegen Chlor XXXIV 29.
— schwefelkohlensäure XXXV 288.
— sulfür v. Regnault XXXIV 26. Zersetzung durch Chlor XXXIV 36.
Metoleinsäure XXXIII 12. 23.
Milch des Kuhbaums von Marchand XXXVI 327.

Digitized by Google

Morphium und Salze, Darstellung von Mohr XXXV. 119.
Myrousäure XXXIV 224.
Myrosyn XXXIV 227.
Murexid, Darstellung von Gregory XXXIII 335.

N.

Naphtalinchlorür, Verh. gegen Salpetersäure v. Laurent XXXV 202.
Natrium-oxyphosphion XXXVI 38.
— oxysulphion — —
Natron, cocostalgsaures XXXV 280.
— korksaures — 100.
— nitrobenzius. XXXIV 304.
— spiroyligsaures XXXV 252.
— sulfäthylschwefels. — 347.
— talgsaures — 53.
— unterschwefligs. XXXVI 189.
Nigrinsäure — 298.
Nitrite d'Anthracenise XXXIV 291.
— d'hydrate d'anthracenose XXXIV 292.
Nitrobenzinsäure von Mulder XXXIV 297.
Nitrohelenin — 198.
Nitrohuminsäure XXXVI 289.
Nomenclatur d. organischen Chemie XXXIII 285.

O.

Oelsäure, Untersuchung von Varrentrapp XXXV 196. Verhalten gegen Salpetersäure von Bromeis XXXV 86. 93.
— aus Leinöl, Verh. gegen Salpetersäure XXXV 111. Zus. nach Liebig XXXIII. 1. 4.
— schwefels. Bildung — 10.
Oenanthsäure XXXV. 109.
Oleen XXXIII 25.
Olein Zus. nach Liebig XXXIII 5.
Olibanumöl, Zus. von Stenhouse XXXV 304.
Olivin von Mulder XXXIII 229.
Oxaläther Verhalten gegen Natrium XXXVI 301 geg Kali XXXV 161.
Oxychloronaphtalose — 298.
Oxychloronaphtalenose — 299.
Oxydation und Contact, Einfl. auf elektr. Ströme v. Buff XXXIV 137.
Oxyphosphion XXXVI 38.
Oxyprotein — 75.

P.

Palmitin XXXVI 55.
Palmitinsäure XXXVI 44.
Palmöl, v. Stenhouse XXXVI 50.
— Entfärb. desselben — 340.
Pectin und Pectinsäure von Fremy XXXV 318.
Peucylen XXXIV 316.
Pfefferöl, Unters. von Soubeiran und Capitaine XXXIV 326.
Pfirsichkerne, Amygdalingehalt XXXVI 331.
Pflanze, Wachsen der XXXIII 368.
Phosphor, Darstellung v. Leykauf XXXVI 199.
— Oxydation bei Gegenwart anderer Subst. v. Vogel XXXVI 201.
— Verh. gegen einige äth. Oele von Jonas XXXIV. 238.
— hydrat von Marchaud XXXVI 200.
— -Zink, Verh. XXXIV 236.
Phosphoreszenz von Alkaloiden von Böttger XXXIII. 342.
— Beziehung. zum elektr. Licht XXXVI 136.
Phosphorsäure, krystall. Zus. von Peligot XXXVI 201.
— wasserfreie und Alkohol von Kuhlmann XXXIII 217.
— Kupferoxyd von Hirschberg, Anal. von Kühn XXXIV 218.
Pimaron XXXIV 284.
Pimarsäure — 272.
Pimelinsäure XXXV 104.
Platincarburet von Zeise XXXIII 49.
— chlorür, Verb. mit Ammoniak von Reiset XXXVI 111.
— chlorid und Aceton XXXIII 29. 34.
— harz XXXIII 35. 66.
— — indifferentes — 71.
Pomeranzenöl von Soubeiran und Capitaine XXXIV 319.
Präcipitat, weißer von Mitscherlich XXXVI 179.
Preußen, Zustand der Chemie von Liebig XXXIV 97.

Digitized by Google

Protein der Krystalllinse XXXIII 361.
— Verh. gegen Chlor XXXVI 68.
Proteinchlorige Säure XXXVI 73.
Pelosin von Wiggers XXXIII 87.
Pottasche, Jodgehalt XXXIV 238.
Pyromarsäure — 272.
Pyrophore v. Böttger — 87.

Q.

Quecksilber- und Luftthermometer, Vergleich der Angaben von Rudberg XXXVI 121.
Quecksilberjodid, Doppelverbindung von Souville XXXVI 219.
— stickstoffchlorid XXXVI 180.

R.

Räucheressig v. Böttger XXXIII 349.
Radikale, organische von Dumas XXXIII 282.
Ranula, Untersuch. von L. Gmelin XXXIV 95.
Rantenöl, Anal. von Will XXXV 235.
Rhodizonsäure v. Heller XXXIV 234.
Rufin von Mulder XXXIII 226.
Rufinschwefelsaurer Kalk — 235.
Rutilin — 224. 230.

S.

Saccharoid von Kane XXXVI 324.
Salicylige Säure v. Ettling XXXV 241.
Salicylimid XXXV 261.
— -Blei — 275.
— -Eisen — 272.
— -Kupfer — 265.
Salpetersäure, Einwirkung auf Talgsäure und Oelsäure v. Bromeis XXXV 86.
Salpetrigsaure Salze, Darstellung von Fritzsche XXXVI 185.
Salsola Tragus, Anal. der Asche XXXIV 355.
Salze des Alkohols, Holzgeists und Aethers v. Kuhlmann XXXIII 105.
Salze, salpetrigsaure, Bildung von Fritzsche XXXVI 185.
— , Vermögen, Wasser anzuziehen von Blücher XXXVI 212.
Santonin, Bereitung von Guillemette XXXVI 333.
Säule elektr. trockne, von Buff XXXIV 1.
Säure unterschweflige XXXVI 186.
Säuretype XXXV 173.
Schwefeläthyl, schwefligs., XXXV 344.
Schwefelkalium, Verhalten zu Chloräther in XXXVI 321.
— -kupfer, Verh. XXXIV 236.
— — Krystallform XXXVI 175.
— -metalle, Zersetzung d. Chlor von Fellenberg XXXVI 211.
— -säurebildung, Theorie von Provostaye XXXVI 194.
— -säurehydrat, Verbindung mit Stickoxyd von A. Rose XXXVI 190.
— -säure, wasserfreie und Alkohol v. Kuhlmann XXXIII 214.
Schweflige Säure, Verhalten gegen Untersalpetersäure von Provostaye XXXVI 194.
Schwefelsäure, wasserfreie, Einwirkung auf wasserfr. Camphorsäure von Walter XXXVI 59.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung in Mineralwässern von Pasquier XXXVI 197.
— — -hydrat. kryst. von Wöhler XXXIII 125.
— — -messer XXXVI 197.
Saidschützer Bitterwasser, Anal. von Berzelius XXXVI 210.
Senföl, äther. von Bussy XXXIV 228.
— -samen, Untersuchung von Fremy und Boutron XXXIV 230.
Silber, Messing u. s. w. Vergoldung von Böttger XXXV 216.
— -oxyd aconits. XXXIV 61.
— — adipinsaures XXXV 107.
— — baldriansaures — 148.
— — citracons. XXXIV 78.
— — chlorvalerosins. XXXV 153.
— — cocostalgs. XXXV 278.

Digitized by Google

Silberoxyd, elaidins. XXXV 185.
— — korksaures — 102.
— — margarinsaures — 75.
— — nitrobenzins. XXXIV 309.
— — palmitins. XXXVI 52.
— — sulfäthylschwefelsaures XXXV 350.
— — talgsaures — 50.
Spiraea Ulmaria, Untersuch. des äth. Oels von Ettling XXXV 241.
Spiroyligsaure Salze — 250.
Stärke, veränderl., galvan. elektr. Erregung zwischen Metallflächen u. Flüssigk. v. Buff XXXIV 241.
Stearinsäure, Untersuchungen von Redtenbacher XXXV 46.
— Verh gegen Salpetersäure von Bromeis XXXV 86.
Sternanisöl — 312.
Stickstoffoxyd, Verbind. mit Schwefelsäure v. A. Rose XXXVI 190.
Strontian, citronensaurer XXXIV 77.
— nitrobenzinsaurer — 303.
Sublimat, Bestimmung in Auflösung von Probst XXXVI 218.
Substitutionstheorie von Dumas XXXIII 259. Bemerk. von Berzelius XXXVI 225. Briefliche Mittheilung von S. C. H. Windler XXXIII 309
Sulfäthylschwefelsäure XXXV 343.
Sulfhydrometer XXXVI. 197.
Sulfure de methyle perchloruré XXXIV 36.
Sulforufate de chaux XXXIII 235.
Sumpfgas, Verh. gegen Chlor von Melsens XXXV 253.

T.

Talgsäure, über deren Zusammensetzung von Liebig XXXIII 1. Untersuch. von Redtenbacher XXXV. 46.
— in d. Cacaobutter XXXVI 57.
— -äther XXXV 52.
Telluräthyl v. Wöhler XXXV 111.
Tereben XXXIV 314.
Terebilen — 316.
Terpentinöl, kryst. Substanz im, von Wiggers XXXIII 358.
— enth. Ameisensäure XXXIV 235.
— camphor XXXIV 313.
Theorie elektrochemische, über, von Dumas XXXIII 288.
Tinte, blaue v. Mohr XXXIV 348.
Type des ölbildenden Gases XXXV 173.
— chemische, XXXIII 270. Abhandlung von Dumas und Peligot XXXV 281. von Dumas und Stafs XXXV 129. — Bemerkung v. Berzelius XXXVI 225.
— mechanische XXXIII 276.
— theorie u. Substitutionsgesetz von Dumas XXXIII 259.

U.

Uebergangssubstanzen XXXV 320.
Ulmin und Ulminsäure, Untersuchung von Mulder XXXVI 243.
Unterbenzoylige Säure XXXVI 299.
Untersalpetersäure, Verhalten gegen schweflige Säure, von Prevostaye XXXVI. 194.
Unterschweflige Säure, Darstellung von Langlois und Persoz XXXVI 186

V.

Vertheilung, elektr. XXXVI 138.
Volumenometer von Kopp XXXV 17.

W.

Wachs, Verfälschung XXXIV 354.
Wachholderöl, Untersuch. von Soubeiran u. Capitaine XXXIV 324.
Wachsen einer Pflanze von Reum XXXIII 368.
Wärme, spec., der einf. Körper von Regnault XXXVI 103.
— -entwickelung in festen Verhältnissen v. Hefs XXXVI 117.
Wallrathfett, Zusammensetzung nach Liebig XXXIII 9.
Wasserstoff-oxysulphion XXXVI 38.
Wechselwirthschaft und Dünger von Liebig XXXIV 323.
Weinöl, Bildung in niederer Temperatur v. Kuhlmann XXXIII 218.
— süfses, Zusammensetzung nach Regnault XXXIV 38.

Digitized by Google

Weinsäure, zur Geschichte der, von Soubeiran und Capitaine XXXIV 204.

X.

Xanthoprotein, Verhalt. gegen Chlor XXXVI 81.
Xylit, v. Weidmann u. Schweizer XXXVI 305.
Xylitharz XXXVI 312.
Xylitnaphta — —
Xylitöl — 313.
Xyloidin, Darstellung XXXIV 94.

Z.

Zimmtöl. Untersuchung v. Mulder XXXIV 147.
Zinkeisenkette, Stromstärke von Roberts XXXVI 151.
Zink, Doppelchlorür mit Ammoniak XXXVI 214.
Zinkoxyd, essigs. Verhalten in höherer Temperatur von Völkel XXXIV 220.
Zinküberzug auf Kupfer und Messing von Böttger XXXIV 84.
Zinnchlorid und Alkohol, Verhalten in der Wärme von Kuhlmann XXXIII 192.
Zinnchlorid und Holzgeist, Verhalten XXXIII 208.
Zucker, Verhalten gegen Säuren von Mulder XXXVI 252.
Zuckersäure, Constitution, Berichtigung von Heis XXXIII 116.

Digitized by Google

Autoren-Register.

B.

Berres, Fixirung Daguerre'scher Bilder durch Druck XXXVI 337.
Berthemot u. Dechaselus, Untersuchung d. Guarana XXXVI 90.
Berzelius, Untersuchung der Galle XXXIII 137. Analyse des Saidschützer Bitterwassers XXXVI 210, über Dumas's Substitutions- und Typen-Theorie XXXVI 225.
Bette, über Liq. ferri acet. XXXIII 136, über kohlens. Bleioxyd und Bleiweifspflaster XXXIII 251, über Arsenjodür — 349, über Darstellung von Arsen im Kleinen XXXIII 355.
Blücher, über Anziehung von Wasser durch Salze XXXVI 212.
Böttger, R., über Jodstärke XXXIII 339, Benutzung von Harzöl 340, Phosphorescenz von Alkaloiden 342, Calciumsulfhydrat 344, Atkinson's Depilatorium 347, Entzündung v. Harzblasen 348, Räucheressig 349, Ueberziehen von Kupfer und Messing mit Zink XXXIV 84. Braconot'sche Dinte 87. Pyrophore 87. Kreosot bei Verbrennungen 93. Entsteh. v. Ameisens. aus Weins. u. Menuige 94. Xyloidin 94. Apparat zur Vergoldung v. Silber, Messing und Stahl etc. XXXV 216 u. 350.
Bolley, über Lanthan XXXIII 126.
Boussingault, Anal. bituminöser Substanzen XXXV 354.
Boutron und Fremy, Untersuch. des Senfsamens XXXIV 230.
Bowring, über Gewinnung v. Boraxsäure in Toskana XXXIV 350.
Brandes, über Lorbeeröl XXXVI 333.
Bromeis, Einwirkung der Salpetersäure auf Talg- u. Oelsäure XXXV 86. Untersuch. der Cocostalgsäure XXXV 277.
Buff, über die trockne elektr. Säule XXXIV 1. Einfluss des Contacts und der Oxydation auf elektrische Ströme 137. Stärke galvanisch-elektr. Erregung zwischen Metallfl. und Flüssigkeit 241. galv. Ketten mit 2 Flüssigkeiten XXXV 1. veränderl. Einfluss der Capillarität b. Barometer XXXVI 113.
Bussy, Unters. des Senföls XXXIV 223 üb. Jod i. Steinkohlen XXXVI 202.

C.

Cahours, über Kartoffelfuselöl, Anis-, Sternanis- und Fenchelöl XXXV 312.
Cahours und Gerhardt, über ätherische Oele XXXV 309.
Capaun, Darstellung von unterschwefligs. Natron XXXVI 189.
Capitaine, Darst. von metall. Eisen auf nassem Wege XXXVI 213.
Capitaine und Soubeiran zur Geschichte der Weinsäure XXXIV 204, über Camphene 311, über Bergamottöl XXXV 313.
Crasso, über das Verhalten der Citronsäure in höherer Temperatur XXXIV 53.

D.

Daniell, Elektrolysis secundärer Verbindungen XXXVI 32.
Dechaselus und Berthemot, Untersuch. d. Guarana XXXVI 90.
Dickie, über Jod in Pflanzen XXXIV. 239.
Doppler, über das Licht beim Zusammenschlag. zweier Kieselsteine XXXVI 137.

Digitized by Google

Dumas, Constitution der Essigsäure und Chloressigsäure XXXIII 179. Verhalten des Chlors gegen C_4H_4, aus essigsauren Salzen 187, über das Gesetz der Substit. und der Typen (I. Abhandlung) 259.
Dumas und Stafs, über die chem. Typen (II. Abhandl.) XXXV 129.
Dumas und Peligot, über die chem. Typen (III. Abhandlung) XXXV 281.
Duval, Darstellung von Gerbstoff XXXVI 295.

E.

Elsner, über Auffindung von Arsen XXXVI 221.
Erdmann, Zersetzung des Indigs durch Chlor und Brom XXXIII 129, über Fluor im thier. Körper XXXVI 205, über Chlor- und Jodnickelammoniak XXXVI 215.
Ettling, Unters über das äth. Oel der Spiraea Ulmaria und die salicylige Säure XXXV 241.

F.

Faraday, über Elektricität XXXVI 137.
Fechner, über Contacttheorie XXXVI 153, über die Becquerel'sche Kette und Elektricitätserregung 161.
Fellenberg, Zersetzung d. Schwefelmet. durch Chlor XXXVI 211.
Figuier, Auffindung von Arsen XXXVI 223.
Forbes, Farben der Atmosphäre XXXVI 132.
Fremy, über Pectin u. Pectinsäure XXXV 318, über die Säure des Palmöls XXXVI 44.
Fremy und Boutron, über den Senfsamen XXXIV 230.
Fritzsche, über Anilin XXXVI 81. Bildung von salpetrigsauren Salzen 185, über Chromsäure 212.

G.

Geiseler, Amygdalingehalt von Pfirsichkernen XXXVI 331.
Gerhardt, üb Helen XXXIV 193.
Gerhardt und Cahours, über äther. Oele XXXV 309.
Gmelin, C. G., über Beryllerde XXXVI 206.
Gmelin, L., Untersuchung der Flüssigkeit einer Froschgeschwulst XXXIV 95. über Kupfergehalt einer Manna 354.
Golfier-Besseyre, Doppelchlorür von Zink und Ammoniak XXXVI 214.
Graeger, Fällung von schwefelsaurem Baryt XXXVI 211.
Gregory, über einige Produkte aus der Harnsäure XXXIII 335.
Guillemet, Bereitung von Santonin XXXVI 333.
Guibourt, Anal. der Asche von Salsola Tragus XXXIV 355.

H.

Heller, über Rhodizons. XXXIV 232.
Henrici, Wirkung der elektrischen Ladung auf Metalle und Flüssigkeiten XXXVI 150.
Hefs, Berichtigung zum Aufsatz über Constitution der Zuckersäure XXXIII 116, über Wärmeentwickelung in festen Verhältnissen XXXVI 117.

J.

Jobst, Analyse des Guranins XXXVI 93.
Jonas, über Leinölfirniſs u. s. w. XXXIV 238.

K.

Kane, Verbindung von Ferrocyankalium m. Cyanquecksilber XXXV 356, über Farbstoffe XXXVI 324.
Knochenhauer, über gebundene Elektricität XXXVI 146.
Kopp, über Löslichkeit XXXIV 260. Volumenometer XXXV 17. Cohäsion einiger Flüssigkeiten 230. Zersetzung des Mercaptans durch Salpetersäure 343, über Atomvolum, Isomorphismus und spec. Gewicht XXXVI 1.

Digitized by Google

Kuhlmann, über Aetherbildung XXXIII 97. 192.
Kühn, Analyse eines Minerals von Langbanshytta XXXIV 211 Anal. des phosphors. Kupferoxyds vom Hirschberg 218.

L.

Langlois, Darstellung von unterschwefliger Säure XXXVI 186.
Laurent, über Pimar-, Pyromar- und Azomarsäure XXXIV 272, über Anthracen 287, über Chlornaphtalinsäure etc. XXXV 292
Lenz, Verminderung des Leitungsvermögens der Metalle durch Temperatur XXXVI 149.
Leykauf, Phosphordarstellung XXXVI 199
Liebig, über Zusammensetzung der Talg-, Oel- und Margarinsäure XXXIII 1, über Leinöl und Leinölfirniss 111, Bemerkung zu Hess's Aufsatz über Zuckersäure 117, Bemerkung zu Dumas's und Pelouze's Notizen über Substitution 189, über die Substitutionstheorie von Dumas 301, über den Zustand der Chemie in Preußen XXXIV 97, über Wechselwirthschaft und Dünger 383, über Verhalten und Zusammensetzung einer Reihe von fetten Körpern XXXV 44. Bemerkung zu Fritzsche's Aufsatz über Anilin XXXVI 88.
Liebig und Wöhler, über medicin. Wirksamkeit des Amygdalins XXXIII 359.
Löwig und Weidmann, Einwirkung von Kalium und Natrium auf Aethyloxydsalze XXXVI 297. Zersetzung v. Aceton durch Kali und Kalium 317. Verhalten von Chloräther in gegen Schwefelsäure 321.

M.

Marchand, über Phosphorhydrat XXXVI 200. Zusammensetzung des Jodstickstoff 203. Darstellung von Kupferoxydul 215. Reduction von chromsaurem Bleioxyd 216, über Lampensäure 296, über die Milch des Kuhbaumes 327
Marsh, Unterscheidung des Arsens von Antimon XXXIV 237.
Martius, Anal. des Guanains XXXVI 93.
Melsens, Verhalten von Chlor gegen Sumpfgas XXXV 353.
Meyer, über Elaidinsäure XXXV 174.
Mialhe, Umwandlung von Calomel in Sublimat XXXVI 217.
Millon und Pelouze, Zersetzung organischer Materien durch Baryt XXXIII 182.
Mitscherlich, über Zusammenhang der Krystallform mit der chem. Zusammensetzung XXXVI 173.
Mohr, neuer Alaun XXXIV 345. Blaue Dinte 348. Darstellung von Morphium XXXV 119, über Bittersalzbildung in Steinkohlen 239.
Morin, Fällung von Gold XXXVI 221.
Müller, über Geranin XXXVI 332.
Mulder, über Rutilin XXXIII 224, über kohlensaures Bleioxyd und Bleioxydhydrat 242, über Protein des Krystallkörpers 361, über Zimmt- u. Cassienöl XXXIV 137, über Nitrobenzinsäure 207. Verhalten thierischer Substanzen gegen Chlor XXXVI 68, über die humusartigen Materien 243.

O.

Ohm, Interferenzapparate XXXVI 122.

P.

Pasquier, Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Mineralwässern XXXVI 197.
Peligot, Zusammensetzung d. krystal. Phosphorsäure XXXVI 201.
Peligot und Dumas, über die chemischen Typen (III. Abhandl.) XXXV 281.
Pelouze, über das Substitutionsgesetz XXXIII 301.
Pelouze und Millon, Verhalten

Digitized by Google

des Baryts gegen Alkohol XXXIII 182.
Persoz, Darstellung v. unterschwefliger Säure XXXVI 187, über Auffindung v. Arsen XXXVI 222.
Plateau, über Irradiation XXXVI 124.
Poggendorff, über die Stromstärke der Zink- und Eisenkette XXXVI 152, über galvanische Ketten mit 2 Flüssigkeiten und zwei Metallen 171.
Preufs, Jodgehalt der Potasche XXXIV 239.
Probst, Bestimmung von Sublimat in Auflösungen XXXVI 218.
Provostaye, Verhalten v. schwefliger Säure gegen Untersalpetersäure, Schwefelsäurebildung XXXVI 194.

R.

Redtenbacher, Anal. des methionsauren Baryts XXXIII 356, über Zusammensetzung und Destillationsprodukte der Talgsäure XXXV 46. Untersuchung der Fettsäure 188.
Regnault, Einwirkung des Chlors auf Aethyl- und Methylchlorür XXXIII 335. XXXIV 24, über spec. Wärme einfacher Körper XXXVI 103.
Reiset, Verbindung von Platinchlorür mit Ammoniak XXXVI 111.
Reum, das Wachsen einer Pflanze XXXIII 368.
Riefs, über gebundene Elektricität XXXVI 140, elektr. Verzögerungskraft und Erwärmungsvermögen der Metalle 149.
Roberts, Stromstärke der Zinkeisenkette XXXVI 151.
Rose, A., Verbindung von Schwefelsäurehydrat mit Stickstoffoxyd XXXVI 190.
Rose, H., über das Kuistersalz von Wielizka XXXVI 209.
Rudberg, Vergleichung der Angaben des Luft- und Quecksilberthermometers XXXVI 121.

S.

Schaffgotsch, über Beryllerde XXXVI 206.
Schmidt, Darstellung von Eisenpräparaten XXXVI 96.
Schweizer u. Weidmann, über Holzgeist, Xylit, Mesit u. s. w. XXXVI 305.
Simon, kryst. Produkte aus Senföl XXXIII 258.
Soubeiran und Capitaine, zur Geschichte d. Weinsäure XXXIV 204, über Camphene 311, über Bergamottöl XXXV 313.
Souville, Doppelverbindung des Quecksilberjodids XXXVI 219.
Stafs und Dumas, über die chem. Typen XXXV 129.
Steer, Darstellung von Cubebin XXXVI. 331.
Stenhouse, neue Chlorcyanverbindung XXXIII 92, künstliches Ameisenöl XXXV 301. Elemi- und Olibanumöl 304. Untersuchung des Palmöls und der Cacaobutter XXXVI 50.

T.

Thomson, L., über Probiren des Goldes XXXIV 350.
Thomson, R. D., über Drogenverfälschung in England XXXIII 364.

V.

Varrentrapp, Untersuchung der Oelsäure XXXV 196, der Margarinsäure 65.
Veltmann, Untersuchung von Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser XXXIV 235.
Vliet, Zusammensetzung der Benzoeharze XXXIV 177.
Völkel, über Verhalten von essigsaurem Zinkoxyd in höherer Temperatur XXXIV 220, über Cascarill- und Kümmelöl XXXV 306.
Vogel, jun., über Oxydation von Phosphor bei Gegenwart anderer Substanzen XXXVI 201.

Digitized by Google

W.

Wackenroder, Darstellung reiner Boraxsäure XXXVI 205.
Walter, Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreie Camphorsäure XXXVI 59.
Weidmann und Löwig, Einwirkung von Kalium und Natrium auf Aethyloxydsalze XXXVI 297. Zersetzung von Aceton 317, von Chloräther in durch Schwefelkal. 321.
Weidmann und Schweizer, über Xylit, Mesit, Holzgeist etc. XXXVI 305.
Weppen, über die Säure des Terpentinöls XXXIV 235.
Wiggers, über Pelosin XXXIII 81, über die kryst. Substanz des Terpentinöls 358.
Will, Zusammensetzung des Chelidonins und Jervins XXXV 113, des Rautenöls 235.
Wittstein, Analysen der natürl. Boraxsäure XXXVI 205.
Wöhler, über Schwefelwasserstoffhydrat XXXIII 125, Reactionen v. Indiglösung, Eisenoxyd, schwefelsaurem Bleioxyd, Chromsäure, Phosphorzink, Schwefelkupfer XXXIV 235 Telluräthyl XXXV 111. Darstellung von Ameisenäther 238, über Berlinerblau 359.
Wöhler und Liebig, über die med. Wirksamkeit des Amygdalins XXXIII 359.

Z.

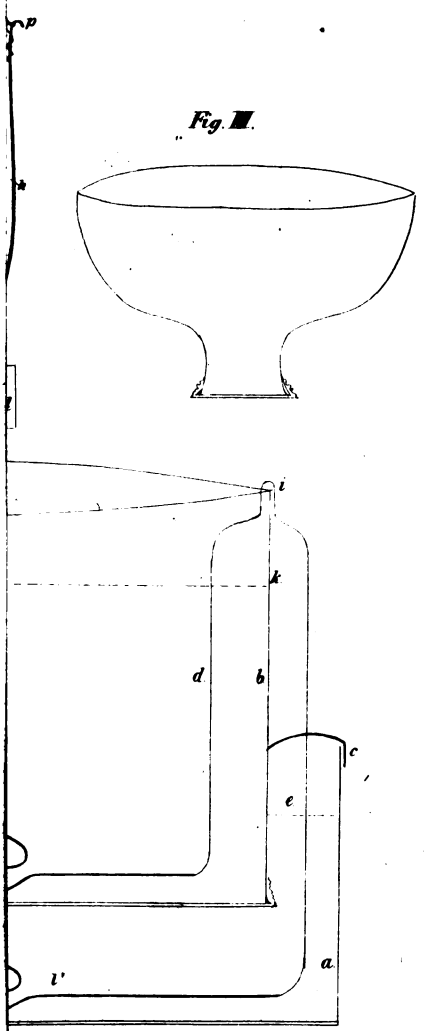
Zeise, über Acechlorplatin und aus Aceton und Platinchlorid entstehende Produkte XXXIII 29.
Zinin, Zersetzungsprodukte des Bittermandelöls XXXIV 186.

Giessen, gedruckt bei *Carl Lichtenberger.*

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



Annal der Chemie und Pharmac. Bd. XXV. Heft 2.

Digitized by Google

Digitized by Google